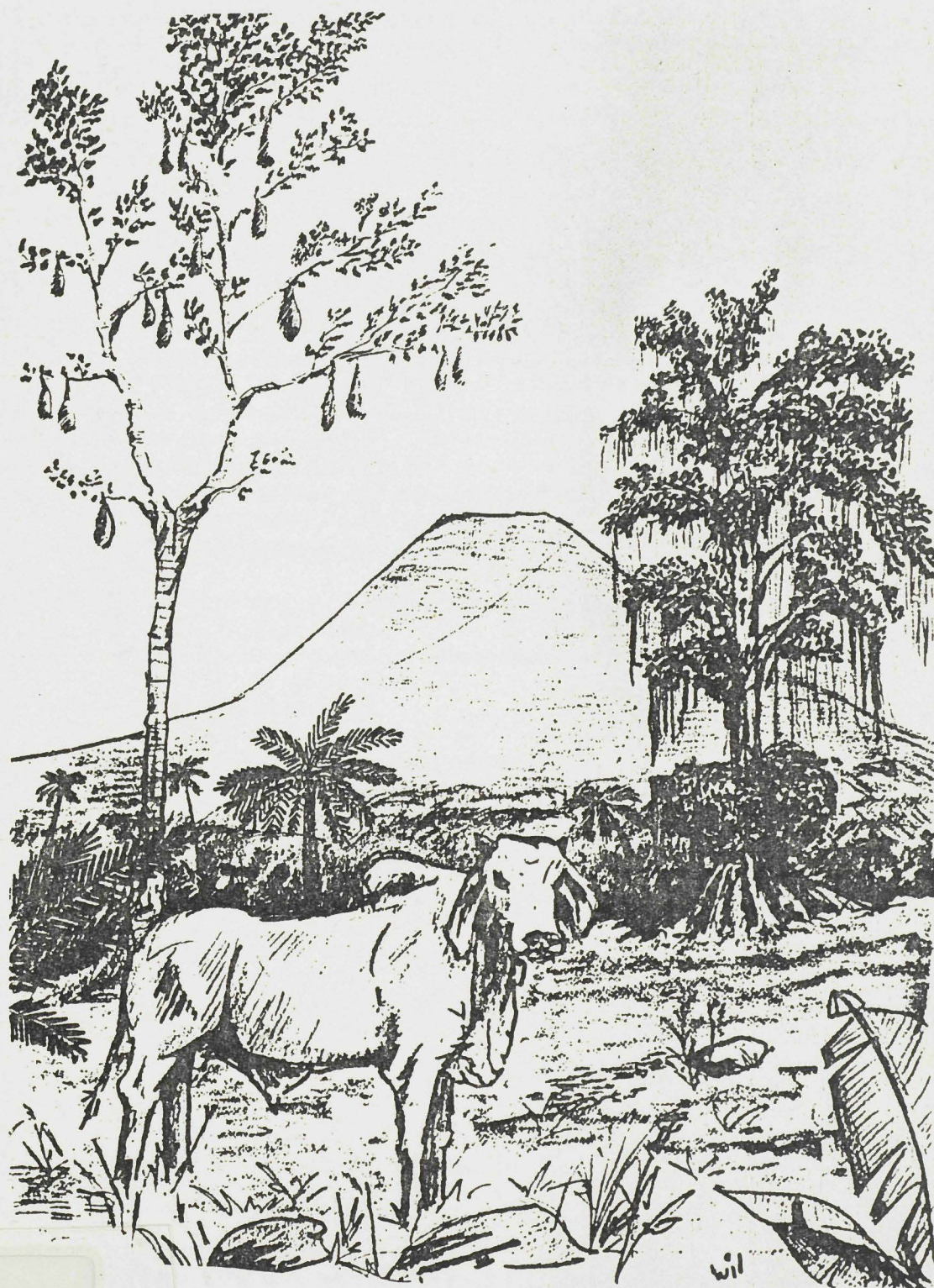


Vrijman, 1982

BODEMGENETISCH EN MINERALOGISCH ONDERZOEK VAN EEN
CHRONOSEQUENTIE OP LAHARS IN COSTA RICA.



ISRIC LIBRARY

Wageningen, oktober, 1989

CR - 1989.05

van Doornikolen.

Wageningen
The Netherlands

INHOUDSOPGAVE



Inleiding	3
Hfs. 1 Geografie	4
1.1) Geologie en geomorfologie	4
1.2) Klimaat en vegetatie	10
1.3) Landbouw en bevolking	12
Hfs. 2 Bodemvorming op vulkanische gronden	15
2.1) Vulkanisme	15
2.2) Bodemvorming en pedologie	14
2.3) Mineralogie	23
2.4) Classificatie	31
Hfs. 3 Veld en laboratorium onderzoek van een chronosequentie	34
3.1) Sequentie opstelling en monsternamen	34
3.2) Profielbeschrijvingen	36
3.3) Textuur	43
3.3.1) Inleiding	43
3.3.2) Werkwijze en methoden	43
3.3.2) Resultaten	45
3.3.4) Discussie	50
3.4) Organische stof	51
3.4.1) Inleiding	51
3.4.2) Werkwijze en methoden	51
3.4.3) Resultaten	53
3.4.4) Discussie	56
3.5) pH bepalingen, CEC en baseverzadiging	57
3.5.1) Inleiding	57
3.5.2) Werkwijze en methoden	59
3.5.3) Resultaten	60
3.5.4) Discussie	64
3.6) X- ray diffractie en fluorescentie	66
3.6.1) Inleiding	66
3.6.2) Werkwijze en methoden	69
3.6.3.A) Resultaten X- ray diffractie	71
3.6.3.B) Resultaten X- ray fluorescentie	72
3.6.4) Discussie	80
3.7) Al, Fe en Si extracties	82
3.7.1) Inleiding	82
3.7.2) Werkwijze en methoden	85
3.7.3) Resultaten	87
3.7.4) Discussie	95
3.8) Fosfaat retentie	97
3.8.1) Inleiding	97
3.8.2) Werkwijze en methoden	98
3.8.3) Resultaten	102
3.8.4) Discussie	

3.9)	Variabele ladings-eigenschappen	103
3.9.1)	Inleiding	103
3.9.2)	Werkwijze en methoden	106
3.9.3)	Resultaten	111
3.9.4)	Discussie	130

Hst. 4	Samenvatting en discussie	134
--------	---------------------------	-----

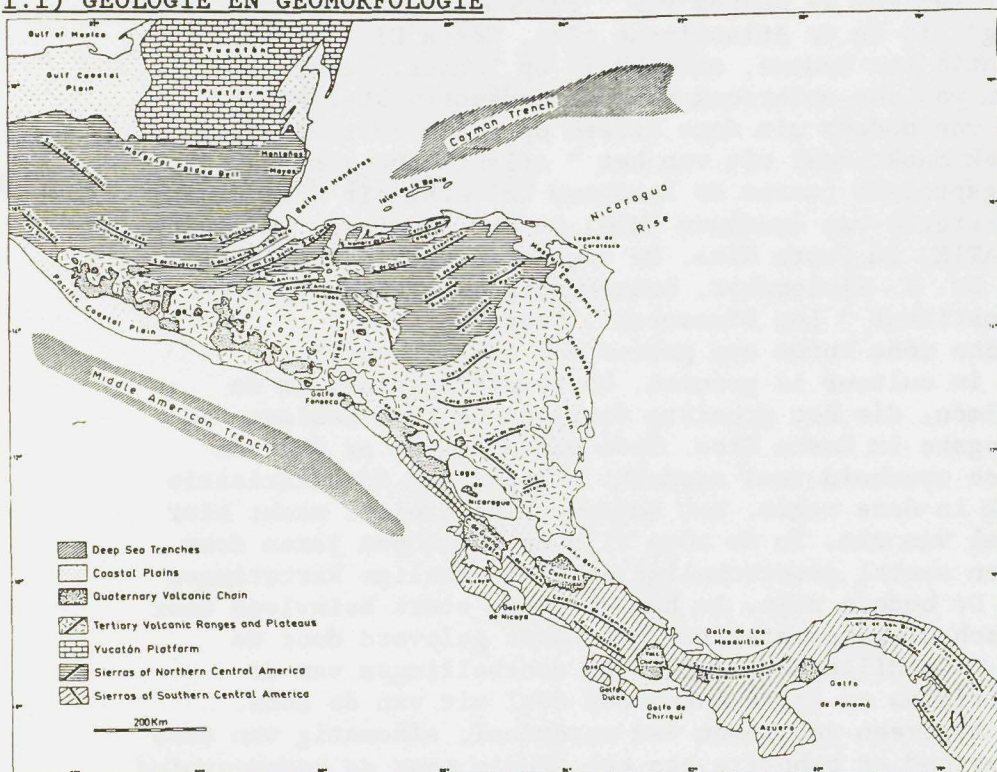
	Literatuurlijst	137
--	-----------------	-----

INLEIDING

In het kader van een 4- maands vak ' Ecopedologie en bodemvorming", is in de Atlantische zône, Costa Rica, een chronosequentie van bodems, ontwikkeld op lahars, bemonsterd. Doel hiervan was een onderzoek naar de bodemontwikkeling en mineralogie van bodems uit deze streek op dit moedermateriaal. Het onderzoek maakt deel uit van het " Atlantische zône" samenwerkingsproject tussen de Landbouw Universiteit Wageningen met het Ministerie van landbouw (MAG) en het tropische onderzoeks instituut CATIE, in Costa Rica. De sequentie werd samengesteld in overleg met Dr. W. Wielemaker, bodemkundig begeleider op het onderzoeksinstituut " Los Diamantes", Guápiles. De Atlantische zône vormt een gebied dat nog maar vrij recentelijk in cultuur is genomen. De bevolkingsgroei in de provincie Limón, die het grootste deel van de zône beslaat, is thans de hoogste in Costa Rica. Mede hierom wordt er door de Costaricaanse overheid veel aandacht besteed aan inventarisatie en onderzoek in deze regio. Het samenwerkingsproject maakt hier ook onderdeel van uit. In de zône zijn de afgelopen jaren door studenten een aantal grootschalige en kleinschalige karteringen uitgevoerd. De bodems zijn, in hun vorming, sterk beïnvloed door het vulkanisch uitgangsmateriaal dat wordt geleverd door de aanliggende " Cordillera Central". De voethellingen van de vulkanen Turrialba en Irazú maken ook deel uit van de zône. Vanwege het algemeen voorkomen van materiaal, afkomstig van deze vulkanen, bestond er behoefte aan een studie naar de bodemvorming op deze gronden. Hiervoor is een chronosequentie van bodems, ontwikkeld op lahars, opgesteld. Resultaten van dit onderzoek kunnen gebruikt worden voor verder onderzoek naar de landschaps ontwikkeling in de Atlantische zône. Verder kan inzicht in de vorming en eigenschappen van deze bodems van belang zijn bij de landbouwkundige ontwikkeling in het gebied. Veel gronden worden op dit moment gebruikt voor extensieve veeteelt. Onder de groeiende bevolkingsdruk is intensivering van het landgebruik te verwachten.

1) GEOGRAPHIE

1.1) GEOLOGIE EN GEOMORFOLOGIE



Figuur 1.1.1, Morfotektonische kaart van Centraal Amerika.

Geologie

De chronosequentie is gelegen aan de rand van de 'Cuenca de Limón', een dalingsgebied dat deel uitmaakt van de grote Nicaragua depressie. Deze depressie is in fig. 1.1.1 te zien als een serie 'coastal plains' die zich vanuit Costa Rica, via het meer van Nicaragua, in noordwestelijke richting strekken. In het westen wordt de slenk begrensd door de 'Cordillera Central', waar het meeste sedimentair materiaal uit de slenk van afkomstig is, en in het oosten door de Caribische zee. De Nicaragua depressie deelt de Centraal Amerikaanse istmus in twee delen. Ten noorden hiervan is het onderliggende gesteente uit het Paleozoïcum en is de richting van de geologische structuren oost-west tot aan de Antillen. Costa Rica ligt geheel ten zuiden van de slenk en heeft een meer recente geologische oorsprong met Noordwest- Zuid-oost gerichte structuren.

Tot aan het begin van het Cenozoïcum waren Noord- en Zuid-Amerika van elkaar gescheiden door een zee waaronder de Meso-Amerikaanse breuk de Cocos plaat, in het Zuidwesten, scheidde van de Caribische plaat, in het Noordoosten (Hall, 1980). De landvorming in het midden van Centraal Amerika was het resultaat van de subductie van de Cocosplaat onder de Caribische plaat, waarvan de laatste een lagere dichtheid heeft. Deze plaattektoniek resulteerde in een grote vulkanische- en orogene activiteit. De basis structuur van het zuidelijk gedeelte van Centraal Amerika bestaat uit een aantal bogen waarin drie hoofdvormen te herkennen zijn. De buitenste Pacifische boog, die de oudste formaties uit een pre- tektonische periode bevat. De binnenste boog, die een serie bergruggen bevat welke tijdens vulkanisch actieve perioden zijn gevormd. En tenslotte een serie

slenken, waaronder de 'Cuenca de Limón', gevormd door sedimentatie in het Noordoostelijk deel van de binnenste boog (Hall, 1980). Figuur 1.1.2 laat Centraal Amerika zien tijdens het boven Oligoceen en onder Mioceen.

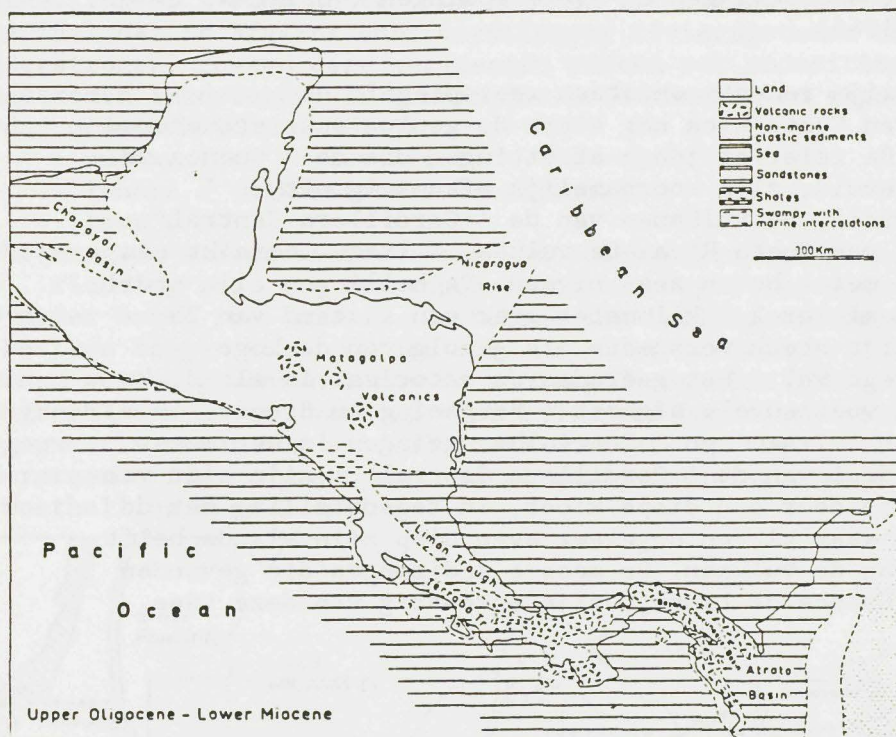


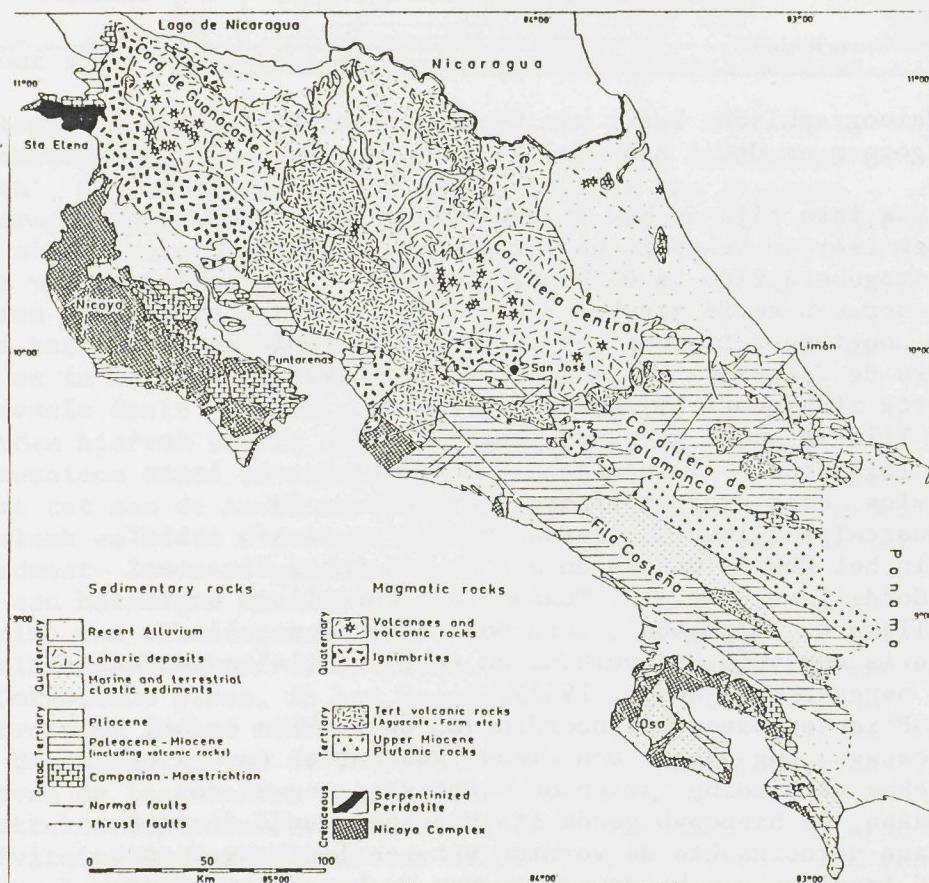
Fig. 1.1.2, Paleogeografische kaart van Centraal Amerika tijdens het boven Oligoceen en Onder Mioceen.

Na een inactieve fase tijdens het midden Oligoceen tot het vroeg Mioceen, concentreerden tektonische bewegingen van de laramidische orogenese zich in de binnenste boog, gescheiden van de buitenste door een serie breuken (Weyl, 1971). De bergvorming bereikte zijn hoogtepunt tijdens het midden en laat Mioceen toen de 'Cordillera de Talamanca' werd gevormd. De vulkanische activiteit zette zich voort tijdens het Pliocene, toen de 'Cordillera de Tilarán' werd gevormd, langs dezelfde as als de 'Cordillera de Talamanca'. Tussen deze twee grote ketens lagen een aantal kleine, oost-west gerichte, bergketens. De voornaamste Quartaire vulkanen, waarvan velen nog steeds actief, zijn gevormd in het Noord-Oosten en midden van Costa Rica, en vormen de 'Cordillera Central'. Tussen de 'Cordillera Central' en de 'Cordillera de Talamanca', werd de 'Valle Central' gevormd, welke is opgevuld met vulkanisch en fluviatiel materiaal uit deze twee bergketens (Dengo, 1962).

Gedurende het Pliocene waren het noorden van Costa Rica en het Zuiden van Nicaragua nog steeds van elkaar gescheiden en was er een rechtstreekse verbinding tussen de Caribische zee en de Pacifische oceaan. De hieropvolgende stijging gedurende de post-tektonische fase veroorzaakte de vorming van een landbrug tussen Noord- en Zuid Amerika. Aan beide zijden van de bergketens werden de depressies met sedimenten gevuld. Langs de concave zijde van de binnenste boog werd de 'Cuenca de Limón' gevuld met grove marine sedimenten en vulkanische en fluviële sedimenten. Vandaag de dag vinden structurele veranderingen nog steeds

plaats, gepaard gaande met plaat tektoniek. Verschillende ernstige aardbevingen en vulkanische erupties hebben deze eeuw plaatsgevonden. De vulkaan ' Irazú' was gedurende twee jaar actief in de periode 1963- 1965. De afzetting van stenen en as ging gepaard met aardbevingen en overstromingen (OFIPLAN, 1964; Murata et al., 1966).

Als gevolg van zijn recente ontstaan weerspiegelt de geomorfologie van Costa Rica nog sterk de geologische structuren (Weyl, 1971). De relatief jonge afzettingen die de ' Cuenca de Limón' hebben gevuld, zijn voornamelijk afkomstig uit de ' Cordillera Central'. De vulkanen van de ' Cordillera Central' zijn de hoogste van Costa Rica. De vulkaan ' Irazú' bereikt een hoogte van 3432 meter boven zee- niveau. De hellingen zijn steil. De hoogte neemt af met 2-3 kilometer over een afstand van 25 kilometer. Ze zijn sterk versneden als gevolg van de hoge orographische regenval. Het geërodeerde materiaal is als dikke pakketten in de voetheuvels afgezet (Bergoeing en Brenes, 1978). De twee vulkanen ' Irazú' en ' Turrialba, gelegen in het meest zuid oostelijk deel van de ' Cordillera Central', zijn niet van elkaar gescheiden door een diepe kloof, in tegenstelling met de meeste vulkanen waar kloven ongeveer even diep zijn als de helft van de hoogte van de vulkaan. De meeste sedimenten die gevonden worden in de ' Cuenca de Limón', zijn afkomstig van deze twee vulkanen.



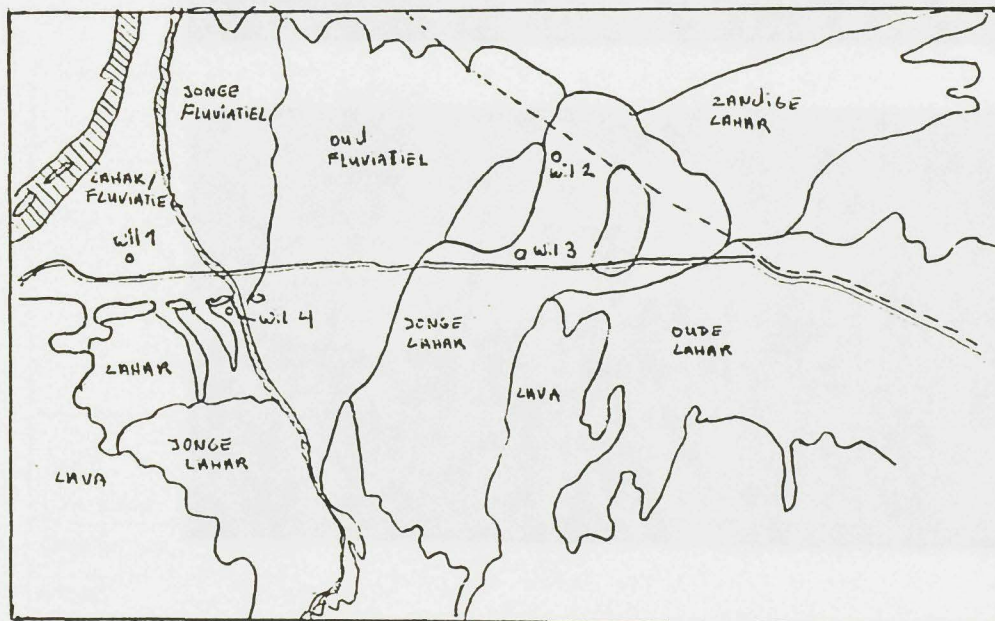
figuur 1.1.3, Geologische kaart van Costa Rica.

Geomorfologie

Aan de voet van de ' Cordillera Central' wordt het geërodeerde materiaal gevonden, afkomstig uit de bergen, dat nog niet door rivieren verder is getransporteerd. Deze sedimenten vormen de voethelling of ' Piedemonte'. Ze bestaan uit slecht gesorteerd materiaal dat is afgezet door verwilderde riviersystemen en modderstromen. Tussen deze sedimenten zitten ook andesitische lavastromen ingesloten. Er kunnen dus drie vormen van depositie worden onderscheiden namelijk:

- puinwaaiers (fluviatiel)
- lahars (vulkanische modderstromen)
- lava's

De heterogeen samengestelde lahars en puinwaaiers strekken zich uit , richting zee, tot een topographische hoogte van ongeveer 110 meter boven zee- niveau. Ze hebben een helling van ongeveer 3 %. De lava tongen komen minder ver. De verst strekkende lava stromen worden gevonden langs de snelweg Limón- San José, op een topographische hoogte van ongeveer 250 meter boven zee niveau. Bergopwaarts neemt hun aandeel in de voethelling toe. Onderstaande figuur geeft een aantal geomorfologische eenheden in de voethelling rond Guápiles.



Figuur 1.1.4, Geomorfologische kaart van de ' Piedemonte'.

Deze kaart vormt een gedeelte van de geomorfologische kaart van de Atlantische zône die in 1989 door W.A van Dooremolen en J. Schout is opgesteld. Om binnen de ' Piedemonte' de verschillende eenheden te onderscheiden zijn een aantal criteria opgesteld.

Differentiërende criteria voor sedimentatie vorm.

Om lahars en fluviatiële afzettingen , welke soms moeilijk te herkennen zijn, van elkaar te onderscheiden zijn een aantal criteria opgesteld.

Lahars kunnen vaak worden onderscheiden van fluviatiel materiaal vanwege de volgende karakteristieken:

- Slecht gesorteerd. Grote keien, stenen, gravel, zand en klei komen langs elkaar voor door de hele lahar.
- De skelet componenten raken elkaar niet maar drijven in een

fijnere matrix.

- De componenten vertonen verschillende verweringsstadia
In de Piedemonte rond guapiles neemt de leeftijd van de lahars
over het algemeen af in westelijke richting. De morfologie van de
jongste lahars is vrij vlak tot licht golvend. Riviertjes zijn
scherp ingesneden en hebben steile dalwanden. Morfologisch
verschillen ze van de jonge floodplains omdat hier het materiaal
in banden is afgezet en het oppervlak zo meer golvend is.
Naarmate de lahar ouder is zijn de rivierdalen beter ontwikkeld
en ontstaat er een meer golvend reliëf. Volgende foto's geven
voorbeelden van de landschaps ontwikkeling van de lahars.



Foto 1. Deze foto toont het landschap van een jonge lahar. Het oppervlak is vlak tot licht golvend.

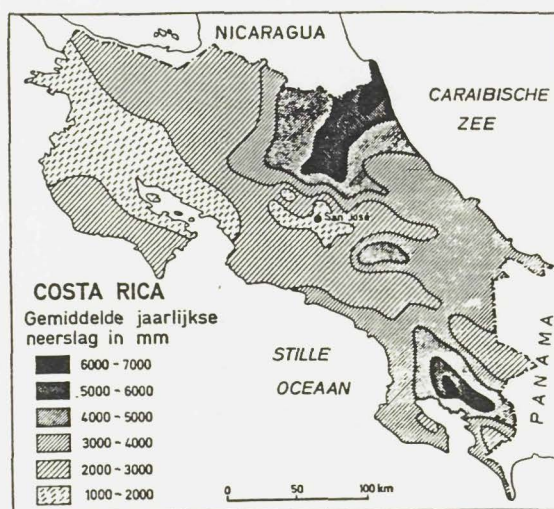
Foto 2 toont een meer ontwikkeld lahar landschap. Dalen zijn hier beter ontwikkeld waardoor een licht golvend landschap ontstaat. Deze dalontwikkeling zet zich voort totdat uiteindelijk een sterk golvend landschap ontstaat waarbij de laharsresten lange ruggen vormen. Foto 3 toont een doorsnede van deze ruggen.



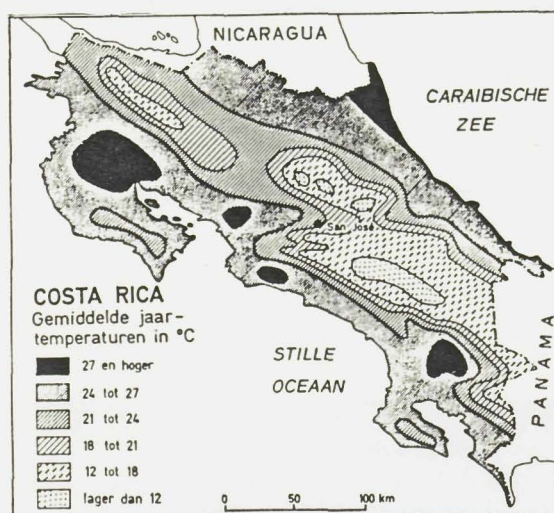
1.2) KLIMAAT EN VEGETATIE

klimaat

Het klimaat in de provincie Limón is erg nat, vooral in de noordelijke delen. De gemiddelde jaarlijkse neerslag is hier 4000- 6000 mm. Droge maanden komen nauwelijks voor. Drogere maanden zijn januari, februari, maart en april. De meeste regen valt gedurende de zogenaamde 'temporales'. Deze worden veroorzaakt door koude fronten of uitlopers van orkanen. De regen intensiteit kan zeer hoog zijn. De hoogste gemeten regenval voor een dag, in guapiles, was 279 mm. De gemiddelde jaarlijkse temperatuur voor de laaglanden is ongeveer 24 °C. De dagelijkse fluctuatie is 8-10 °C. Het gemiddelde aantal uren zon per dag is 4.2 uur. In de zonnigste maand bedraagt dit 4.9 uur, voor de bewolkste maand 3.1 uur. Wind snelheden zijn over het algemeen laag. Het weer wordt vooral bepaald door de ' Inter Tropical Convergence Zône' en de daarmee gepaard gaande noord- oost pasaat winden. Overstromingen treden regelmatig op als gevolg van heftige regenval.



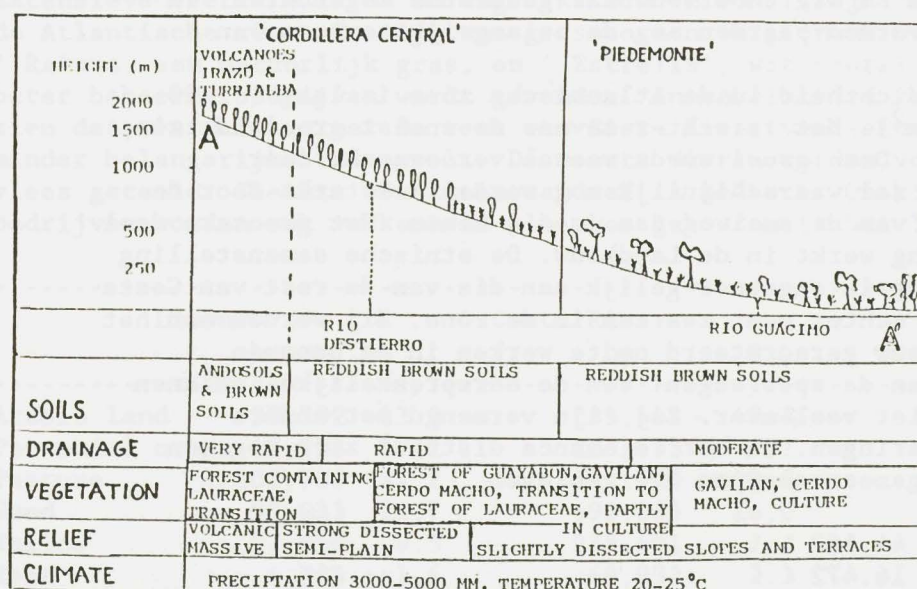
Figuur, 1.2.1 Gemiddelde jaarlijkse neerslag in Costa Rica.



Figuur, 1.2.2 Gemiddelde jaarlijkse temperatuur in Costa Rica.

Vegetatie

De natuurlijke vegetatie in Limón, in het bijzonder in de warme en vochtigere noordelijke gebieden, is het altijd groene laagland regenwoud (Tierra Caliente). De vegetatie wordt gekenmerkt door een gelaagde opbouw en een heterogene samenstelling, met betrekking tot soorten, hoogte, omvang en leeftijd. Tot de langste boom soorten behoren: Swietenia s.p.p., Dideroxylon s.p.p. en ficus s.p.p.. Minder groot maar erg nuttig zijn: Anchras zapote en Brosimum Alicastrum, Welke hard en duurzaam hout leveren, en waarvan de vruchten eetbaar zijn. De onderbegroeiing bestaat uit kleine bomen, struikgewas, kleine palmen, kruiden (meestal slechts enkele soorten) en lianen. Op verschillende hoogten groeien epiphyten als bromelias en orchideeën in grote getale. Regionale en locale verschillen in de physionomie en compositie van de vegetatie bestaan als gevolg van verschillen in hoogte boven zee niveau, jaarlijkse regenval, reliëf, hydrologie en bodem. Op de hellingen van de 'Cordillera' gaat het laagland regenwoud over in berg regenwoud (Tierra Templada). Deze bossen bevatten, behalve vele typische tropische soorten, ook soorten die in de niet tropische zônes gevonden worden. Daarnaast zijn ze erg rijk in epiphyten. De grond vegetatie bevat veel varens.



Figuur, 1.2.3, Doorsnede voethelling met vegetatie en determinerende kenmerken.

1.3) LANDBOUW EN BEVOLKING

De Atlantische zône is voor het grootste gedeelte nog maar vrij recent in gebruik genomen. De kolonisatie startte voornamelijk aan het eind van de negentiende eeuw met de komst van de grote bananen bedrijven. In 1972 begon Minor C. Keith, stichter van de 'United Fruit Company' met de aanleg van de spoorlijn San José - Limón. De constructie van deze spoorweg koste veel geld, materiaal en levens. Met de voltooiing ervan was de route naar de Europese markt aanzienlijk verkort. Daarvoor was Puntarenas de enige haven en moesten de schepen om Kaap Hoorn varen om naar Europa te gaan. De spoorweg was vooral bedoeld voor het vervoer van koffie. Bananen plantages werden langs de lijn aangelegd om beter gebruik te maken van de capaciteit van de spoorweg. In 1982 werd de spoorweg Limón- Guápiles aangelegd waarmee de kolonisatie van de laaglanden van 'Santa Clara' op gang kwam.

Op het moment is wegtransport belangrijker geworden. De constructie van de snelweg San José- Limón heeft hieraan bijgedragen. De belangrijkste dorpen in de Atlantische zône, worden langs de snelweg gevonden, welke parallel loopt met de spoorweg. De grootste zijn Guápiles, Guácimo en Siquirres. Vanuit deze dorpen lopen wegen naar de meer afgelegen dorpjes. Verder naar het noorden zijn de wegen niet langer verhard met stenen en grind en worden ze erg onbetrouwbaar gedurende regenbuien. In deze gebieden vormen paarden nog de belangrijkste vorm van transport.

De bevolkings dichtheid in de Atlantische zône is laag (± 20 personen per km²). Het is echter tevens de snelst groeiende zône in Costa Rica. Deze groei wordt vooral veroorzaakt door immigratie. Ze zal waarschijnlijk nog worden versterkt door de recente aanleg van de snelweg San José - Limón. Het grootste deel van de bevolking werkt in de Landbouw. De etnische samenstelling van de bevolking is ongeveer gelijk aan die van de rest van Costa Rica. Er leven echter meer zwarten in de zône. Zij werden aan het begin van de eeuw gerecruteerd om te werken in de bananen bedrijven en aan de spoorwegen. Van de oorspronkelijke indianen bevolking is niet veel over. Zij zijn vermengd met andere etnische groeperingen. In het Talamanca district zijn nog een paar Indianen gemeenschappen overgebleven.

Pococi	44,187
Guacimo	16.472
Siquirres	29,074
Matina	14,723
Limón central	52,602
Talamanca	11,013

Limón totaal	168,071

Tabel 1.3.a. Bevolking in de provincie Limón en districten
(bron: Censos Nacionales de 1984; Agropecuario).

Het landgebruik in de Atlantische zône is erg variabel. Dit met betrekking tot het type cultivatie, type management en perceelgrootte. In de vlakke laaglanden liggen de grote bananenplantages samen met kleinere mais en cassave producerende

bedrijven, veeteelt bedrijven en zelfvoorzienende 'precaristas'. Bananenplantages worden niet gevonden in de stenige voetheellingen. Onderstaande tabel geeft een overzicht van de oppervlakte verdeling van de agrarische bedrijven in de provincie van Limón vergeleken met de rest van Costa Rica.

Limón					Costa Rica				
	Size	Numb.	%	ha		%	Numb.	%	ha
Mi	0-4	1749	19.4	3,170	1.1	40,745	42.3	57,138	1.9
C	4-20	4448	49.2	43,085	15.1	29,872	30.9	281,140	9.1
M	20-200	2583	28.6	125,478	44.0	23,092	23.9	1287,038	41.9
L	>200	253	2.8	113,583	39.8	2,833	2.9	1445,024	47.1
Totaal		9033	100	285,316	100	96,542	100	3070,340	100

(Mi= Minifudia, C= Campesino, M= Mediana, L= Latifundia).

Tabel 1.3.b, oppervlakte verdeling van agrarische bedrijven in de provincie Limón vergeleken met Costa Rica. (Bron: Censos Nacionales de 1984, Agropecuario).

Extensieve veeteelt is de belangrijkste vorm van landgebruik in de Atlantische zône. Er zijn twee grassoorten in gebruik namelijk 'Ratana, een natuurlijk gras, en 'Estrella', wat vooral op de beter beheerde bedrijven wordt gevonden. In tabel 1.3.c is te zien dat, vergeleken met de rest van Costa Rica, veeteelt een minder belangrijke rol speelt. De meeste dieren worden voor vlees geteeld. Slechts een klein aandeel is melkvee. Op kleine bedrijven worden ook varkens en pluimvee gehouden (tabel 1.3.d).

Limón			Costa Rica	
	ha	%	ha	%
Arable land	39,702	13.9	285,643	12.6
Perennial crops	48,708	17.1	235,535	7.7
Pasture	106,708	37.2	1651,560	53.8
Wood	59,033	20.7	492,065	16.0
Fallow	27,059	9.5	235,601	7.7
Rest	4,785	1.6	69,932	2.3
Totaal	285,315	100	3070,340	100

Tabel 1.3.c, Landgebruik in de provincie Limón en Costa Rica (bron: Censos Nacionales de 1984; Agropecuario).

	Cattle	Pigs	Poultry
Number of animals	147,466	24,112	129,738
Number of farms	4,478	3,380	4,410
Animals per farm	32.9	7.1	29.4
Most important farm scale	20-50	10-100	5-50

Tabel 1.3.d, Samenstelling van vee in de provincie Limón.

In de Atlantische zône is het areaal percentage met meerjarige gewassen groter dan in de rest van Costa Rica. Van de meerjarige gewassen is banaan veruit het belangrijkste. Daarnaast worden ook gewassen als cacao, cocos, koffie en suikerriet verbouwd. Relatief nieuwe gewassen zijn macadamia, pejibaya, olie palm, peper en gember. Banaan is een belangrijk exportgewas. 90 % wordt geëxporteerd. In 1984 was Costa Rica s'werelds grootse bananen exporteur. De cacao teelt in de zône is nogal geteisterd door ziektes. Er wordt gezocht naar resistente gewassen en alternatieve teeltmaatregelen.

	banana	cacao	plantane	cocos	coffee	sugar -cane
total area (ha)	22,705	17,224	4,678	4,321	924	212
Numb. of farms	934	1,935	1,719	1,227	539	196
Mean farm scale	24.3	8.9	2.7	3.5	1.7	1.1
% of total area						
perennial crops	45.4	34.4	9.3	8.6	1.8	0.4

Tabel 1.3.d, landgebruik in de provincie Limón voor de belangrijkste meerjarige gewassen. (Bron: Censos Nacionales de 1984; Agropecuario).

Van de eenjarige gewassen vormt maïs het belangrijkste gewas. Het gebied is eigenlijk niet geschikt voor maïs. De maïsteelt is meegenomen door kolonisten uit drogere gebieden. Door aanpassing van de teeltmethoden kan het nog met redelijk succes verbouwd worden. Desondanks zijn flinke subsidies van de overheid nodig om de boeren een redelijk inkomen te garanderen. Op kleinere schaal worden ook rijst, bonen en cassave verbouwd. Grote delen van de Atlantische zône staan nog onder primair bos. De ontbosssing gaat echter erg snel. De vraag naar land is hiervoor een belangrijkere reden dan de vraag naar hout. Vooral langs nieuwe wegen kappen de 'precaristas' bomen om voor zichzelf kleine boerderijtjes op te zetten.

2) BODEMVORMING OP VULKANISCHE GRONDEN

2.1) VULKANISME

Vulkanen vormen een opvallend element in het costaricaanse landschap. Ze spelen een belangrijke rol bij de bodemvorming in dit land. Het merendeel van de afzettingen in de Atlantische zône is, direct of indirect, van vulkanische oorsprong. Er zijn verschillende manieren waarop een vulkaan zijn materiaal kan afzetten. Lava is uitgestoten magma. Het verschilt van het magma in gasgehalte. Magma staat, in de magmahaard, onder grote druk en aanwezige gassen blijven in oplossing. Bij een eruptie ontsnappen de gassen, wat met veel geweld gepaard kan gaan. Lava is een mengsel van verschillende oxides waarvan silicium-oxide het grootste deel uitmaakt. Inhoudelijk bevatten de meeste lava's dezelfde elementen, maar de verhoudingen kunnen sterk verschillen. Lava's worden gegroepeerd naar SiO_2 gehalte. Meer dan 66 % SiO_2 wordt gegroepeerd als zure lava, minder dan 52 % als basisch. De compositie beïnvloedt de viscositeit en daarmee de stroomsnelheid, het gemak waarmee gassen kunnen ontsnappen en andere karakteristieken die het eruptie type bepalen. Over het algemeen zijn erupties met zure lava's, met een lage viscositeit, erg explosief van karakter. Zulke lava's worden rhyoliet genoemd, en zijn over het algemeen licht van kleur. Basische lava's geven over het algemeen rustige erupties. De uitstromende lava wordt basaltisch genoemd. Tussen deze twee type's zit de andesitische lava. De "Cordillera Central", die veel van het materiaal in de zône heeft geleverd, is van het andesitische type. In de zône zelf komen een aantal oudere, kleine vulkaantjes voor die van het basaltische type zijn.

Naast lava kan de vulkaan nog andere materialen uitstoten die worden samengevat onder de term "pyroklastisch materiaal" (Pyro= vuur, klastisch= gebroken). Deze worden verder onderverdeeld op basis van deeltjes grootte. Ze heten, van groot naar klein, bommen, lapilli, cinders, as en stof. Puim is het produkt van zure lava waarbij het gas gehalte zo hoog is dat de magma bij uittreden zwelt. Vanwege het grote aantal gas gevulde poriën blijft het op water drijven.

Lahars zijn vulkanische modderstromen die op verschillende manieren kunnen ontstaan en verschillend van karakter zijn. Lahars kunnen tot op grote afstand van het eruptiepunt schade veroorzaken. Meestal ligt de range binnen de 25 km, maar deze kan aanzienlijk worden overschreden. Een modderstroom van de Cotopaxivulkaan, ontstaan bij een eruptie in 1877, was 160 km lang. Lahars kunnen uitermate destructief zijn. Ze kunnen bij de eruptie ontstaan door uitgeworpen water uit een kratermeer, smelten van een eventueel aanwezige ijskap of door de combinatie van regen en aardbevingen die met een eruptie samengaan.

3.2) BODEMVORMING EN PEDOLOGIE

Bodemgenese

De bodems, die zich op de vulkanische gronden, ontwikkelen zijn in de tijd aan verandering onderhevig als gevolg van bodemvormende processen die op deze bodems van toepassing zijn. Deze processen omvatten bv. fysische en chemische verwerking, in- en uit- spoeling, invloed van bodem organismen.

Als gevolg van deze processen veranderen een aantal eigenschappen zodat op een gegeven moment sprake is van een "andere" bodem. De snelheid waarmee dit gebeurt is onder andere afhankelijk van de intensiteit van de processen en de aard van het uitgangsmateriaal. Het blijkt dat, onder de pedogenetische condities die overheersen in gebieden met andosolen, de maximum tijds limiet voor de vorming van deze bodems overeenkomt met het laat Tertiair, en een minimum tijd van enkele decaden of misschien eeuwen (Martini, 1969). Ondanks de term " And" in de naam van Andosolen, hebben niet alle Andosolen een diepe donkere oppervlakte horizont. De kleur is vaak zeer donker (donker grijs tot zwart) en de dikte van de A horizont kan sterk oplopen. Op zeer recente vulkanische formaties is de kleur vaak net zo donker maar is de dikte veel minder. In een tropisch klimaat lijken de kleuren vaak minder donker (donker bruin tot rood bruin), en is de accumulatie van organische stof minder belangrijk dan in gematigde klimaten, hoewel duidelijk hoger dan in andere tropische bodems (Quantin, 1972). In jonge Andosolen met een laag allophaan gehalte lijkt de kleur bepaald te worden door het moedermateriaal. Bodems op basische vulkanische as bevatten veel donkere mineralen als hoornblende, augiet, olivijn en magnetiet. De as is dus overwegend zwart en heeft een laag gehalte aan organische stof en allophaan materiaal. In de hete isotherme gebieden van Centraal Chili overheersen fulvo zuren, geëxtraheerd door pyrofosfaat. Deze bodems zijn aan het oppervlak donkerbruin en geel onderin. Aan de andere kant komen in de koudere gebieden vooral humine zuren voor, in donkere oppervlakte horizonten. Er is een duidelijke relatie tussen kleur en type organische stof omdat hier geen mineralogische verschillen zijn (Leamy et al., 1980). Diepe donkere oppervlakte horizonten worden veel beschreven in Japan (Egava et al., 1977). Karakteristieken van de " Kurobokudo" bodems die uitgebreid voorkomen in Hokkaido, Tohoku, Kanto en Kyusu zijn zwarte A horizonten die erg rijk zijn aan org. stof (15- 30 %) en 30- 50 cm dik. Soms kan de dikte oplopen tot 1 meter als gevolg van herdepositie van dunne lagen as. B horizonten zijn bruin tot geelbruin. In dikke A horizonten van jonge bodems is het gemiddelde org. stof gehalte 20 %. Humus wordt vastgehouden in associatie met amorf materiaal, in het bijzonder oplosbaar aluminium dat vrijkomt bij verwerking. De geaccumuleerde humus heeft een hoger gehalte aan humine zuur dan wordt gevonden in andere bodemtypen en de ratio humine/ fulvo zuur is meestal hoger dan 1. Vanwege de dominantie van humine zuren is de C/N ratio meestal 15- 25. Het hoge humus gehalte van A horizonten is geassocieerd met andere eigenschappen als lage bulkdichtheid, hoge waterhoudings capaciteit en zeer hoge CEC waarden (Oba, 1976). In Nieuw Zeeland, met een overwegend "mesic" temperatuur regime, hebben andosolen een diepe , donkere oppervlakte horizont, vergeleken met andere bodems. De waarden bereiken echter niet de hoogten zoals ze in Japan en Chili worden gevonden. A horizonten zijn zelden dikker dan 20 cm en het organische stof gehalte ligt tussen 8 en 12 %.

Andepts kunnen worden gevormd onder verschillende klimaten variërend van koude vochtige tot warme en tropische vochtige klimaten, in klimaten met een uitgesproken droog seizoen, in het droge vocht regime van het mediterrane klimaat en het 'ustic' vocht regime van subhumide en semiaride klimaten (Flach et al., 1980). Samen met de brede range in klimaats typen komen ze voor

onder verschillende vegetatie typen. In het algemeen worden ze echter gevonden onder vochtige klimaats omstandigheden. Er is echter geen grens te trekken tussen omstandigheden waaronder zich Andepts vormen en onder welke andere bodemtypen vormen. Andosolen lijken voor te kunnen komen op elke topografische hoogte zolang een redelijke hoeveelheid verse as aanwezig is. De aanwezigheid van een overmaat aan makkelijk verweerbare primaire mineralen en de aanwezigheid van slecht ontwikkelde horizonten is, tot op zekere hoogte, het gevolg van een korte periode van bodemvorming. De hoogte limiet speelt een rol bij de aanwezigheid van oude as in welk geval het moedermateriaal moeilijker te identificeren is en bodem ontwikkeling al in zo'n vergaand stadium is dat ze niet meer aan de definitie van een andosol voldoet. Lage gebieden, verder van de vulkaan, zullen immers minder vaak met verse as bedekt worden. Het klimaat voor optimale ontwikkeling van een Andosol is onder andere afhankelijk van de ouderdom van de as en verweringsproducten. Het is om deze reden niet duidelijk of andosolen, in midden amerika, op topographische hoogten van meer dan 700 meter, als functie van klimaat of as ouderdom, gevormd zijn. Het warmere klimaat, op lagere hoogten, zou een verder gaande staat van verwerking ook kunnen verklaren, maar de assen zijn hier over het algemeen afkomstig uit oudere, meer heftige, erupties (Martini, 1969). De andosolen op oude as in gebieden met oud vulkanisme, zijn niet beïnvloed door recente deposities, en daardoor gevormd via de normale processen van uitspoeling, illuviatie, transformatie en accumulatie. Aan de andere kant vindt in gebieden met actief vulkanisme regelmatig verjonging plaats en groeit de bodem ook omhoog door de afzetting van as lagen (Taylor, 1964). De beste topographische condities voor andosol vorming, zijn die waarbij de drainage goed is en geen zout of sediment, noch erosie, optreedt (Martini, 1969). De andosolen in Midden Amerika zijn voornamelijk gevormd onder blijvende of bladverliezende bos vegetaties (Martini, 1967). In de gematigde streken echter, heeft Ohmasa (1964) vorming van deze bodems onder gras beschreven. Voorwaarden voor Andosol vorming hangt waarschijnlijk af van de vruchtbaarheid van de bodem en de toevoer van organische stof die vereist is om een positieve balans in de koolstof cyclus te handhaven.

9
te positief
→ Podzol

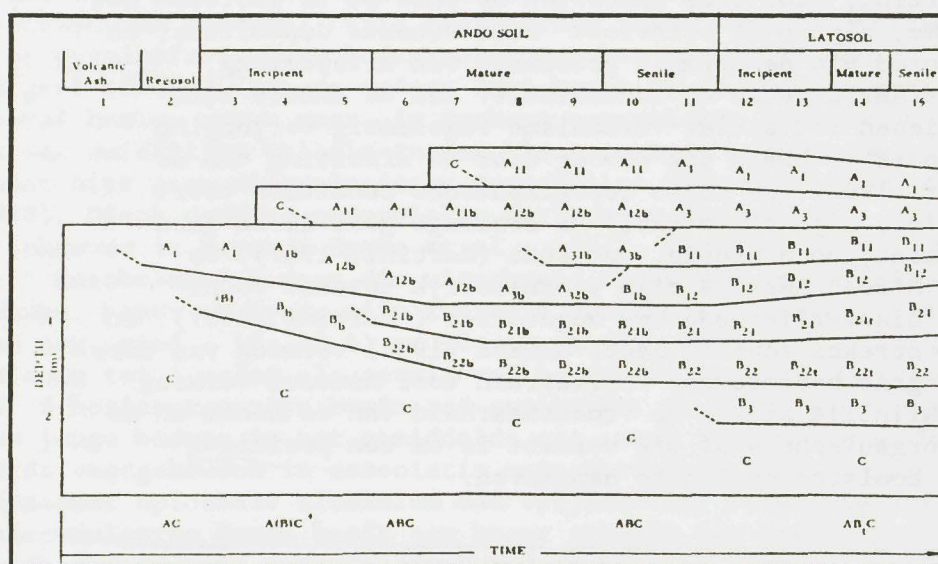
Horizon	Stage of pedogenesis		
	Early	Middle	Late
Surface			
A ₁	Humus A1- and Fe-humus O.S.	A1- and Fe-humus A'- and A-humus	A1- and Fe-humus
Subsurface			
B and Bb	A', A, Im	A', A, Im	Ht, Gb
A ₁ b	A1- and Fe-humus	A1- and Fe-humus A'-, A- and Im-humus A', A, Im	A1- and Fe-humus
Surface and subsurface	Mt, Vt, It Fe-ox	Mt-Ch, Vt-Ch, It Fe-ox	Mt-Ch, Vt-Ch, Ch, It Fe-ox

Figuur 2.2.1, Belangrijkste bodem componenten gevormd in Andosolen onder een vochtig, gematigd klimaat en een natuurlijke grasvegetatie.

Ref??

(A= allophaan, A'= allophaan- achtig materiaal, Al-humus= Al humus complexen, Ch= chloriet, Fe-humus= Fe humus complexen, Fe-ox= ijzer oxide mineralen, Gb= gibbsiet, Ht= halloysiet, Im= imogoliet, It= illiet, Mt= montmorilloniet, Mt-Ch= montmorilloniet-chloriet tussenvormen, O.S= opaline silica, Vt= vermiculiet, Vt-ch= vermiculiet-chloriet tussenvormen.)

Een hoog gehalte aan organische stof is onder andere afhankelijk van een koel klimaat dat een goede vegetatieve groei bevoordeelt en een langzame afbraak van organische stof veroorzaakt (Martini 1969). Er wordt aangenomen dat in de verwerking van recente vulkanische as desilicatie het belangrijkste proces vormt, zoals ook het geval is voor andere jonge bodems in de tropen (Mohr et al., 1972). De silica/ aluminium ratio in de amorfe fractie, kan gebruikt worden als een maat voor de relatieve ouderdom. Een schematisch overzicht voor de morfologische ontwikkeling van bodems op vulkanische gronden wordt in onderstaande tabel gegeven.



Tabel 2.2.1, bodemontwikkeling met de tijd

In relatie tot de ontwikkeling van de organische stof fractie is waargenomen dat het organische stof gehalte in eerste instantie toeneemt, met de verwerking van de het vulkanisch glas, en later weer afneemt (Kobo, 1964). In , weinig verweerde, vulkanische regosolen komen weinig amorfe mineralen voor en is het humus gehalte relatief laag. In goed ontwikkelde andosolen is het gehalte aan amorfe mineralen hoog en is ook het humus gehalte hoog. In oude vulkanische gronden is het gehalte aan amorfe mineralen laag en overheersen kristallijne kleimineralen, met name kaoliniet. Het humus gehalte is hier aanzienlijk gereduceerd

(Martini, 1969). De genese van de minerale fractie bevat enkele van de belangrijkste processen die leiden tot de vorming van andosolen en verantwoordelijk zijn voor de meeste diagnostische eigenschappen van deze bodems (Martini, 1969). De as bevat, in het bijzonder in de zand fracties, alle primaire mineralen die normaal gesproken in andere gronden worden gevonden, als veldspaten, amphibolen, olivijn, magnetiet en kwarts. Daarnaast is er echter een grote hoeveelheid vulkanisch glas en slechts een kleine hoeveelheid aan mica's aanwezig (Swindale en Sherman, 1964). Studies naar de vorming van Andepts zijn gericht op de verwerking van vulkanisch glas tot allophaan en de formatie van humus- allophaan en/of humus- aluminium complexen. Onder vochtige omstandigheden verweert vulkanische as relatief snel. Allophaan, een neerslag van Al en Si oxiden, vormt zich in de B horizont of in een begraven A horizont waar Al-bindende humus componenten minder dominant zijn dan in de oppervlakte horizonten (Wada, 1977; Mizota, 1978). Naarmate de verwerking en bodemvorming voortschrijden wordt meer silica toegevoegd aan het allophaan waardoor halloysiet en mogelijk andere kristallijne kleimineralen worden gevormd (Wada 1977). Als het milieu verlies van silica bevordert kan zich gibbsiet vormen uit kleimineralen. Imogoliet is een parakristallijn kleimineraal dat minder SiO_2 bevat dan allophaan. Wada en Harward veronderstellen dat imogoliet een tussenfase vormt in de desilicatie van allophaan naar de vorming van gibbsiet in een sterk uitspoelend milieu. Aluminium, dat vrijkomt bij verwerking, vormt stabiele complexen met organische stof aan het oppervlak. In het 'latosol' stadium kan het organische stof gehalte vaak nog redelijk hoog zijn. Dit komt echter niet overeen met de rode kleur van deze bodems. Dit kan komen door afdekking van de organische stof met vrije ijzer oxiden, of doordat de organische- mineraal complexen niet de donkere kleuren vertonen als in de andosolen worden waargenomen (Martini, 1969). Door de lagere activiteit van aluminium wordt de vorming van opaal mogelijk en wordt de vorming van amorfe aluminium silikaten, als allophaan, geremd (Takashik & Wada, 1975). Fields en Swindale (1954), hebben een verwerings sequentie voorgesteld die begint met de verwerking van de meer basische mineralen en de orthosilicaten, zoals olivijn, daarna pyroxenen en amphibolen, vervolgens de veldspaten en het vulkanisch glas en tenslotte de kwarts. Het vulkanisch glas verweert tot amorfe aluminium silikaten die normaal gesproken onder de term allophaan vallen. Niet alle vulkanisch glas gedraagt zich hetzelfde. Birrel (1964) heeft aangetoond dat basaltisch glas, bij beperkte drainage, eerder verweert tot palagoniet, dat chemisch overeenkomt met montmorilloniet.

Vorming

Ook in "genere A"
afh. v. O.M.

Fysische eigenschappen

Hoge natuurlijke vochtgehalten, op gewichtsbasis, en geassocieerde lage droge bulkdichtheden zijn algemene eigenschappen van deze bodems. Sherman et al. (1964) hebben bulk dichtheden gerapporteerd van 0.1 g/cm^2 in lage Si-allophaan bodems in Hawaii. Deze lage bulkdichtheden, normaal $0.3 - 0.8 \text{ g/cm}^3$, vloeien voort uit de hoge porositeit omdat de amorfe kleimineralen dezelfde dichtheden hebben als kristallijne kleimineralen (Younberg and Dyrness, 1964; Kitagwa, 1976; Maeda et al., 1977). Vanwege de karakteristieke lage bulkdichtheden is het te prefereren bodemeigenschappen op een volume basis, in

(3) 2

plaats van op gewichts basis, te beschrijven (Broadbent et al., 1964; Youngberg and Dyrness, 1964). Uitgedrukt op gewichtsbasis kunnen bepaalde karakteristieken, met name nutriënten voorziening, overschat worden. Vulkanische gronden zijn zeer poreus. Het is echter de poriën-grootte verdeling die de bodemgeschiktheid tot het opslaan en vervoeren van water bepaalt (Maeda et al., 1977). Maeda et al. (1977), hebben gesteld dat het grootste probleem in de beschrijving van de fysische eigenschappen van allophaan bevattende gronden het gebrek aan kennis in de structuur hiervan is. Het gedrag van puimgronden, aan de andere kant, kan wel worden verklaard op basis van poriëngrootte, vorm, continuïteit en stabiliteit (Sasakie et al., 1969). Physiochemische eigenschappen van puimgronden worden voornamelijk bepaald door hun grote interne porositeit (Harward and Youngberg, 1969). Allophaan bodems hebben zowel een grote totale porositeit als een grote interne porositeit. Als gevolg hiervan bepalen de ruimtelijke karakteristieken, meer dan de oppervlakte kenmerken, de fysische eigenschappen van deze bodems (Maeda et al., 1977). De afname in volume die optreedt bij het drogen van vulkanische gronden beïnvloedt de distributie van de poriëngrootte (Maeda et al., 1977). Water-retentie, -transmissie en -infiltratie reflecteren dus de geschiedenis van het monster, en laboratorium metingen kunnen dus niet betrouwbaar geëxtrapoleerd worden naar veld omstandigheden. Vanwege de unieke interne en externe poriëngrootte verdeling is het concept van beschikbaar water moeilijk te definiëren in as en puimgronden. Er zijn voldoende aanwijzingen die veronderstellen dat de normaal gebruikte 0.3- bar zuigspanning niet voldoende de veldcapaciteit definieert (Chishester, 1969). Maeda et al. (1977) tonen aan dat het 15-bar vochtgehalte te hoog is om het verwelkingspunt te definiëren. In vulkanische gronden is het voor de plant beschikbare water over het algemeen hoog (Geest en Strichles, 1978). Gradwell en Birrel (1954), hebben gevonden dat als grondmonsters luchtdroog worden gemaakt, er een duidelijke afname in zowel vloeigrens als rolgrens plaatsvindt met toenemend allophaan gehalte. Bodems op vulkanische gronden en het onderliggende materiaal hebben normaal zekere kritische stabiliteitsgrenzen onder druk. Dit kan leiden tot fundamentele fouten bij wegen en zware gebouwen, en kan moeilijkheden opleveren bij zware agrarische machines. De totale porositeit van deze gronden is normaal gesproken hoog. Youngberg en Dyrness (1964) melden percentages van 68- 85 % in gronden uit Oregon en Yamazaki. Geassocieerd met de hoge porositeit is de verzadigde waterdoorlaatbaarheid. Fijn getextureerde vulkanische as gronden hebben ook hoge infiltratie waarden (Maeda et al., 1977). Forsythe (1975) rapporteerde voor allophaan gronden in Zuid Amerika infiltratie waarden van 20- 70 cm/uur, waarmee deze gronden ongeschikt zijn voor vloed of rij irrigatie. Gelaagdheid in vulkanische gronden is vrij algemeen vanwege herhaaldelijke as depositie (Saigusa et al., 1978). Dit resulteert in grenzen tussen de verschillende deposities die de interne drainage kunnen verstoren (Maeda et al., 1977). Waterstroming wordt hier gehinderd door de verschillen in weerstand van twee verschillende lagen onder niet verzadigde condities. De bodems zijn moeilijk te bevochtigen wanneer ze droog zijn omdat het organisch materiaal aan de bodemdeeltjes hydrofoob is. Een opvallende eigenschap van Andosolen met een hoog allophaan gehalte is dat, ondanks een hoog kleigehalte, de bodems niet

"sticky" aanvoelen. De bodems worden vaak beschreven als 'vettig', 'zepig' of 'slipperig' en voelen anders aan dan bodems die kristallijne kleien als kaolinit, illiet of montmorilloniet bevatten. Hoewel goed gedraineerd, is het vochtgehalte meestal hoog en kan dit makkelijk tussen de vingers uitgeknepen worden. Hoewel de grond vochtig is blijft ze niet plakken, zoals grond met kristallijne klei wel doet. De aanwezigheid van imogoliet lijkt invloed te hebben op de consistentie van de grond. In gematigde streken in Chili met een jaarlijkse temperatuur fluctuatie van $> 5^{\circ}\text{C}$ is de aanwezigheid van imogoliet sterk geassocieerd met erg 'friable' bodems, ondanks het hoge water percentage (100 %) in de goed gedraineerde bodems. Water lijkt te worden geadsorbeerd op dezelfde manier als in jonge halloysitische gronden. Water retentie is hoog maar na luchtdrogen is de grond in staat het grootste gedeelte van het water opnieuw te adsorberen. Dit in tegenstelling tot allophaan waar het waterverlies irreversibel is (Leamy et al., 1980). Het specifieke oppervlak kan erg groot zijn en zelfs dat van montmorilloniet (ca $800\text{ m}^2/\text{g}$) benaderen. Ze hebben daarom hoge adsorptieve eigenschappen voor organische stof, ionen, bodemdeeltjes en water. De deeltjes grootte is erg variabel. Textuurbepaling voor deze gronden is erg moeilijk omdat ze niet makkelijk dispergeren als gevolg van de oppervlakte adsorptie karakteristieken. Verschillende technieken van textuurbepalingen geven uiteenlopende waarden. Kubota (1972) vond percentages uiteenlopend van 56 %- tot 1 %, afhankelijk van de gekozen dispersie methode. Maeda et al. (1977) concluderen dat textuur analyses op deze gronden van beperkt belang zijn. Puimgronden zijn onderhavig aan meetfouten: ingesloten lucht kan de ~~neerslag~~ vertragen en fysische energie die wordt gebruikt bij het dispergeren kan de deeltjes in kleinere eenheden breken (Packart, 1957; Youngberg and Dyrness, 1964). De mogelijkheid van de deeltjes om hitte te geleiden is gerelateerd aan de verdeling van lucht en water in de bodem. Vanwege de hoge porositeit en het hoge watergehalte van vulkanische gronden zou men een trage geleiding verwachten (Maeda et al., 1977).

benutting

hoog watergehalte
→ snelle geleiding

Chemische eigenschappen

De pH waarde van deze gronden ligt over het algemeen boven pH 5.0. Lagere pH's worden niet vaak gevonden vanwege de hoge buffercapaciteit van allophaan in de buurt van het iso-elektrisch punt en de hoge buffercapaciteit van gepolymeriseerde aluminium gels. De cation uitwisselings capaciteit is normaal gesproken erg hoog. Kanehiro en Sherman (1956), vonden in Hawaii dat bodems met een hoog allophaan gehalte bij droging hun kation uitwisselings capaciteit verloren en dit na bevochtiging niet herwonnen. Zij verklaarden dat dit effect te wijten was aan kristallisatie van de amorfe fractie bij droging. Base verzadiging kan vrij sterk variëren en neemt, zoals bij andere bodems, af met toenemende neerslag. pH waarden kunnen echter relatief hoog zijn bij een lage base verzadiging. Amorfe minerale colloïden hebben een pH afhankelijke lading en daarom kan de baseverzadiging, bepaald voor een CEC gemeten bij pH 7 of 8, aanzienlijk lager zijn dan de werkelijke base verzadiging onder veld omstandigheden van pH 5- 5.5.

Al-humms ?

Andosolen zijn in staat grote hoeveelheden fosfaat, molybdaat en

Ref?

gelijksoortige anionen te fixeren. Saunders (1959) heeft aangetoond dat het meeste van het toegevoegde PO_4^{3-} , toegevoegd aan bodems in New Zeeland, gebonden wordt aan aluminium en Fassbender (1968) heeft op Costa Ricaanse bodems gelijksoortige correlaties gevonden tussen Fosfaat retentie en extraheerbaar aluminium. Taranakiet vorming kan verantwoordelijk zijn voor deze fosfaat retentie. Laboratorium studies (Wada, 1959; Liu, Sherman en Swindale, 1966), tonen taranakiet vorming aan uit allophaan bij fosfaat houdende oplossingen.

2.3) MINERALOGIE

Inleiding

Andosolen ontwikkeld op vulkanische gronden bezitten een aantal kenmerkende eigenschappen. De meeste van deze eigenschappen worden verondersteld bepaald te zijn door het hoge allophaan gehalte van de andosolen. Naast allophaan kunnen ook andere kleimineralen op deze vulkanische gronden worden aangetroffen. Verwerking vormt een belangrijk deelproces binnen de bodem vorming. Er kan onderscheid worden gemaakt tussen fysische en chemische verwerking. Fysische verwerking betekent een mechanische afbraak van het moedermateriaal door middel van druk afname, temperatuur verschillen, druk door plantenwortels etc.. Omdat de , hier besproken, andosolen zich voornamelijk op vulkanische as en puim afzettingen vormen, is deze vorm van verwerking van ondergeschikt belang. Vooral chemische verwerking speelt een grote rol bij de vorming van deze bodems. De chemische verwerking berust in feite op een rij van chemische reacties waarbij de mineralen, in tegenstelling tot fysische verwerking, in hun opbouw veranderen, of in hun geheel oplossen. Bij hydrolyse treedt een reactie op met de in het water aanwezige H^+ en OH^- ionen. Het betreft hier alle verbindingen die uit een zwak zuur of zwakke base bestaan, zoals bv. carbonaten en silikaten, en daarmee het grootste gedeelte van de gesteente vormende mineralen. In de regel is de reactie van een mineraal met de H^+ ionen in de oplossing het mechanisme van deze vorm van verwerking (protolyse). Hierbij worden zuurstof bindingen tussen metalen ($M=Fe, Al, Ca, Mg$ etc.) met silica en carbonaten verbroken:



en,



Als geprotoneerde vormen ontstaan hierbij kiezelzuren en bicarbonaat ionen en verder vrije metaal ionen. Een wezenlijk aandeel van de bij de verwerking ontstane mineralen vormen de kleimineralen. Het zijn OH^- houdende silikaten die vooral in de kleifractie maar ook in de slibfractie voorkomen. De meeste kleimineralen vormen bladvormige kristallen en behoren daarmee tot de phyllosilikaten. De doorsnee van de bladen ligt meestal onder de $2 \mu_m$, de dikte tussen 2 en 50 nm. Ze zijn opgebouwd uit $(Si, Al)_4O_4$ tetraëders en $(Al, Mg, Fe)(O, OH)_6$ oktaëders die door gemeenschappelijke O en OH atomen tot bladen zijn verbonden. De tetraëder en oktaëder bladen zijn op elkaar gestapeld en wederom door O ionen verbonden. Naar de vorm van deze stapeling onderscheid men 1:1 (tetraëder en oktaëder laag) en 2:1 (2 tetraëder en 1 oktaëder laag) kleimineralen. Binnen de tetraëder laag kan Al_3^+ de plaats van Si_4^+ innemen. In de oktaëder laag kan zo ook Mg_2^+ de plaats van Al_3^+ innemen. Door deze isomorfe substitutie wordt de netto lading van het kleimineraal negatief. Om dit te compenseren vormt zich om het kleimineraal een laag met kationen, de zgn. dubbellaag. Twee veel voorkomende 1:1 mineralen zijn kaolinite en halloysiet. Tot de 2:1 mineralen horen onder andere illiet, vermiculiet, smectiet, chloriet. Naast deze kristallijne mineralen komen ook amorfe kleimineralen voor als allophaan en imogoliet. Er is geen scherpe grens tussen amorfe en kristallijne mineralen te trekken. Atomen kunnen regelmatig gerangschikt zijn in twee- of een- dimensionale

hee!
2:1:1

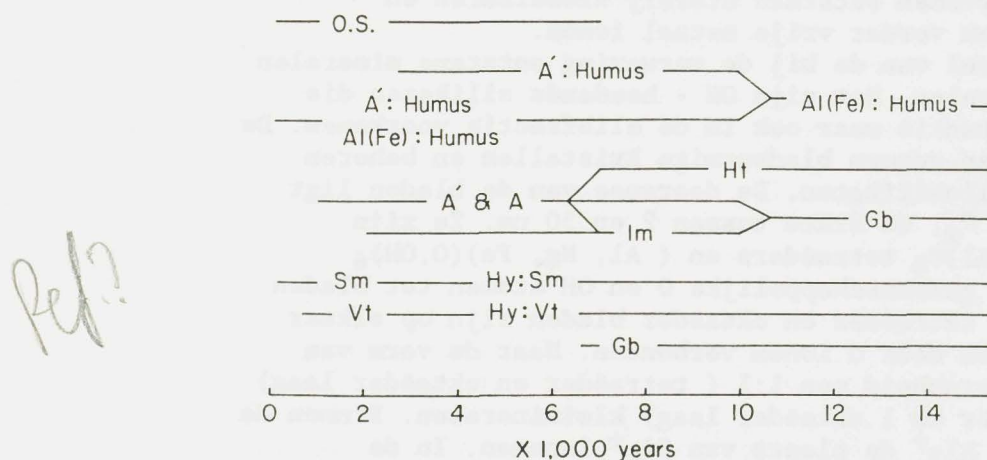
dimensionale richting. In verzamelingen van ketting eenheden kan vaak alleen de waarschijnlijke relatieve positie van aanliggende kettingen verondersteld worden. Zulke mineralen worden parakristallijn genoemd (Vainstein, 1966). Tabel 2.3.1 geeft een aantal niet kristallijne kleimineralen.

→ Tabel.

Group	End member name	Formula
Oxides	Opaline silica	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Limonite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Kliachite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Wad	$\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Silicates	Allophane	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Hisingerite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Phosphates	Evansite	$\text{Al}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
	Azovskite	$\text{Fe}_3\text{PO}_4(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Tabel 2.3.1, Formules voor een aantal niet kristallijne mineralen.

De kleimineralen zijn op hun beurt ook aan verwerking onderhevig, en kunnen zich omvormen tot andere kleimineralen. In onderstaande tabel staat de vorming en verwerking van enkele kleimineralen gegeven. Hierna zullen de belangrijkste, in andosolen voorkomende, kleimineralen worden besproken.

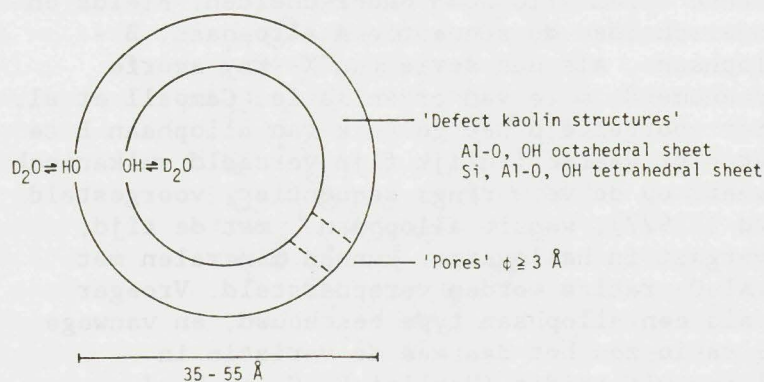


A=Allophaan, A'= Allophaanachtig materiaal, Al(Fe)= Sesquioxiden, Ch= Chloriet, Gb= Gibbsiet, Ht= Halloysiet, Im= Imogoliet, Sm= Smectiet, Hy-Sm= Smectiet met hydroxylaag, O.S.= Opaline Silica, Vt= Vermiculiet, Hy-Vt= Vermiculiet met hydroxylaag. Lengte van de lijnen benaderen de levensduur van de respectievelijke componenten.

Figuur 2.3.1, Verwerking van kleimineralen in Andosolen.

Allophaan

Allophaan is een amorf silica- aluminium klei mineraal. Over de precieze aard van allophaan bestaat echter weinig consensus. Allophaan is lange tijd beschouwd als synoniem met alle amorphe materialen in de bodem. Dit is waarschijnlijk beïnvloed door de oorspronkelijke definitie door Ross and Kerr (1934). Tijdens de internationale conferentie over amorphe kleimineralen, gehouden in Tokio, 1969, is allophaan als volgt gedefinieerd: Allophanen behoren tot een serie van natuurlijke gehydrateerde aluminium silikaat mineralen, met een sterk variërende chemische samenstelling, gekarakteriseerd door een korte afstand orde, de aanwezigheid van Si-O-Al bindingen, en door een differentiële thermische analyse curve welke bestaat uit een lage temperatuur endotherm, en een hoge temperatuur exotherm, zonder intermediaire endotherm. De consequentie van deze nieuwe definitie is dat allophaan nu wordt beperkt tot gehydrateerde aluminium- silikaten (gezamenlijk neergeslagen aluminium en silicium) en dat andere amorphe materialen als discrete aluminium en silika gels zijn uitgesloten. Gebaseerd op chemische data van bodem allophaan en synthetische amorphe aluminium-silicaten, zijn verschillende structuur modellen voorgesteld (Wada, 1967; Cloos et al., 1969; Leonard et al., 1969). Een voorstel voor een chemische formule voor allophaan is $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Brown, 1955). De Si/Al ratio hiervoor is 1:2, maar Fields and Claridge (1975), geven aan dat de ratio varieert tussen 1:1 en 1:2, en Wada en Yoshinaga (1969) rapporteren voor verschillende as en puim gronden een $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ verhouding in de klei fractie tussen 1.3 en 2.0. Uit ' high resolution' elektronen microscopie foto's is gebleken dat allophaan bestaat uit holle draden (spherules), met diameters van 3 tot 5 nm (Kitagawa, 1971; Henmi & Wada, 1976). De variabiliteit van zowel vorm als grootte van de allophaan deeltjes komt waarschijnlijk voort uit de aggregatie van de 'spherules' met zichzelf en met andere bodem materialen. X ray fluorescentie spectroscopie toonde aan dat allophaan kleien Al bevatten in zowel 4- als 6- voudige coördinatie en dat het gehalte aan 4-voudige coördinatie toeneemt van 20- 50 % als de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio toeneemt (Henmi & Wada, 1976; Campbell et al., 1977). Parfitt & Henmi (1980), vonden dat Al in allophanen met lage $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios bijna uitsluitend uit 6- voudig gecoördineerde Al bestaat. Wada & Wada (1977) hebben een structuur formule voor de eenheidscel voor allophaan voorgesteld en Wada (1979) heeft structuur formules voor de twee mogelijke eind leden van allophaan voorgesteld.



Figuur 2.3.2 ,Schematische presentatie eenheidscel voor allophaan. (Wada , 1979).

Imogolite	Allophane	Allophane	Kaolinite
6OH	4OH, 2H ₂ O	2OH, H ₂ O	6OH
4Al	3Al	1Al	4Al
6O	2O, 4OH	1O, 2OH, H ₂ O	4O, 2OH
2Si	2Si, 1Al	2Si, 1Al	4Si
2OH	3O, 2OH, H ₂ O	3O, 2OH, H ₂ O	6O
Molar ratio:			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 1.0	1.0	2.0	2.0
H ₂ O(+)/Al ₂ O ₃ 2.0	2.5	3.0	2.0

Tabel 2.3.2, Structuur formules voor imogoliet, allophaan en kaolinitiet. (Wada, 1979).

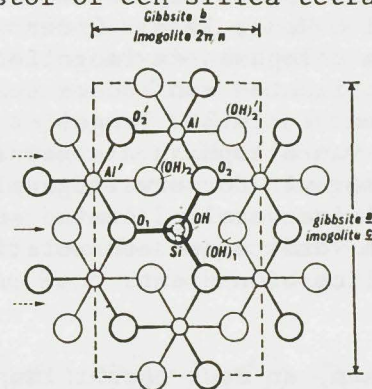
De formules geven de gemiddelde samenstelling van de allophanen maar behelzen geen herhaling van de eenheidscellen , in deze samenstelling, over de gehele structuur. Er is dus clustering van Al in zowel de oktaëder als de tetraëder laag mogelijk. De eerste resulteert in een toename van het OH gehalte en een afname van het H₂O gehalte.

Allophaan achtige materialen worden gedefinieerd als niet kristallijne aluminium-silikaten die oplossen in dithioniet-citraat of 2 % Na₂CO₃ oplossingen (Wada & Greenland, 1970). De SiO₂/Al₂O₃ ratio van allophaan achtige materialen varieert van 0.2 tot 1.4 (Wada, 1978). De lage SiO₂/Al₂O₃ ratios kunnen mede worden veroorzaakt door het vrijmaken van Al uit Al-humus complexen door voorbehandeling met H₂O₂. Analyses van opgeloste kleifracties uit andosolen tonen aan dat allophaan en allophaan achtige materialen vaak samen voorkomen. De hoeveelheid aan allophaan achtige materialen is vaak gelijk, of iets hoger, dan allophaan, of de som van allophaan en imogoliet (Wada, 1980). In het verleden zijn verschillende methoden ontwikkeld om het allophaan gehalte te kwantificeren en te kwalificeren, en deze zijn gebruikt voor de classificatie van bodems (Fields, 1955; Aomine and Jackson, 1959; De Villiers, 1971; Kawai, 1972). De aanwezigheid van allophaan, en meer recent imogoliet, in vulkanische gronden is uitgebreid bestudeerd. De typische eigenschappen van Andosolen zijn echter ook aangetroffen in vulkanische gronden waar allophaan en imogoliet afwezig waren (Shoji en Ono, 1978).

Er worden verschillende typen allophaan onderscheiden. Fields en Claridge (1975) onderscheiden de sequentie A allophaan, B - allophaan, A-B- allophaan , als een serie van X- ray amorfe mineralen met een toenemende mate van organisatie. Campell et al. (1977) hebben echter voorgesteld het gebruik van allophaan B te schrappen, omdat het hier waarschijnlijk fijn verdeeld vulkanisch glas betreft. Gebaseerd op de verwerings sequentie , voorgesteld door Wada en Harward (1977), waarin allophaan , met de tijd, door desilicatie overgaat in halloysiet, kunnen mineralen met verschillende SiO₂/Al₂O₃ ratios worden verondersteld. Vroeger werd ook imogoliet als een allophaan type beschouwd, en vanwege zijn 1:1 SiO₂/Al₂O₃ ratio zou het daarmee de variatie in allophaan samenstelling uitbreiden (Ugolini F. C. en R. J. Zasoski, 1979).

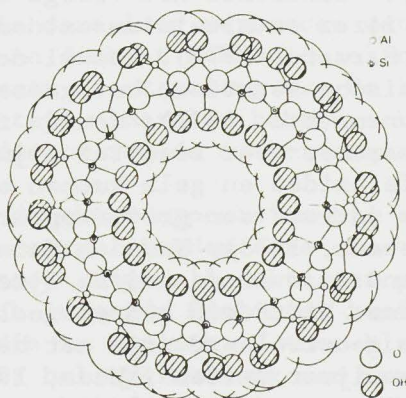
Imogoliet

Imogoliet is een gehydrateerd aluminium silikaat dat wordt gevonden in associatie met allophaan. Imogoliet wordt gedefinieerd als ' een gehydrateerd aluminium silikaat met een draad achtige morfologie en diffractie eigenschappen zoals beschreven door Wada en Yoshinaga(1969) en anderen (Bailey et al., 1971) . Dit mineraal is voor het eerst beschreven door Yoshinaga & Aomine (1962), in een bodem, ontwikkeld op vulkanische as, met de naam "Imogo". De naam imogoliet als nieuw kleimineraal is goedgekeurd door de AIPEA Nomenclature Committee (Brindley & Pedro, 1970). Chemisch is imogoliet een tussen vorm van allophaan en kliachiet (uit tabel 2.3.1), en heeft ongeveer de volgende chemische formule: $\text{SiO}_2 * \text{AlO}_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}$. Cradwick et al. (1972) hebben een structuur model voorgesteld waarin een gedeelte van de OH moleculen in een gibbsiet structuur zijn vervangen door een zuurstof of een silica tetraëder.



Figuur 2.3.3, Voorstelling van de structuur van imogoliet in relatie met die van gibbsiet (Cradwick et al., 1972).

De plaatsing van dit silica tetraëder, die op drie plaatsen via O atomen aan de oktaëder gebonden is, trekt aan de hydroxyl laag en veroorzaakt een kromming van het kristal. Dit model lijkt de geobserveerde eigenschappen te kunnen verklaren (Cradwick et al., 1972). Verdere verfijning van het model is echter nog nodig (Wada ,1977). Een eigenschap van imogoliet is dat aluminium alleen lijkt voor te komen in 6 voudige of octaëder coördinatie (Henmi en Wada, 1977). Dit is een belangrijke eigenschap omdat het coördinatie nummer van aluminium invloed heeft op de ladingseigenschappen en zuursterkte van imogoliet.



Figuur 2.3.4, doorsnede van een imogoliet buis (Brown et al., 1978).

De morfologie van imogoliet is dradig met diameters van 10 tot 30 nm en enkele μm lang (Yoshinaga & Aomine, 1962). De draden bestaan uit fijne buis eenheden met een interne en externe diameter van respectievelijk 1 en 2 nm. Ze hebben de neiging zich parallel te associëren (Wada et al., 1970). De beste empirische formule voor imogoliet is $1.1\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(+)$ (Wada & Yoshinaga, 1969). De bijna parallelle oriëntatie van de buis eenheden geeft een 'vezelig' diffractie patroon. De structuur die past bij en de buisvormige morfologie, samenstelling en diffractie data, wordt gegeven door Cradwick et al. (1972). De buis eenheid heeft een herhalings afstand van 0.84 nm langs de buis as. Imogoliet wordt parakristallijn genoemd omdat er een zekere wanorde geldt bij de oriëntatie van de buis eenheden.

Hoge resolutie elektronen microscopie heeft aangetoond dat imogoliet altijd, hoewel in verschillende relatieve hoeveelheden, voorkomt in associatie met allophaan bij de verwerking van vulkanische gronden (Henmi & Wada, 1976). Onder warme, vochtige klimaatomstandigheden komen allophaan en imogoliet het meest overvloedig voor in de B horizonten van bodems tussen 5000 en 10.000 jaar oud (Wada & Aomine, 1973). Imogoliet kan worden gevormd door transformatie van allophaan als gevolg van desilicatie, of door neerslag uit de verweringsoplossing en daaropvolgende parakristallijne vorming. Aomine en Mizota (1973) vonden dat imogoliet alleen vormt onder een relatieve dunne depositie laag, die als silica bron dient.

Ijzer en aluminium oxiden

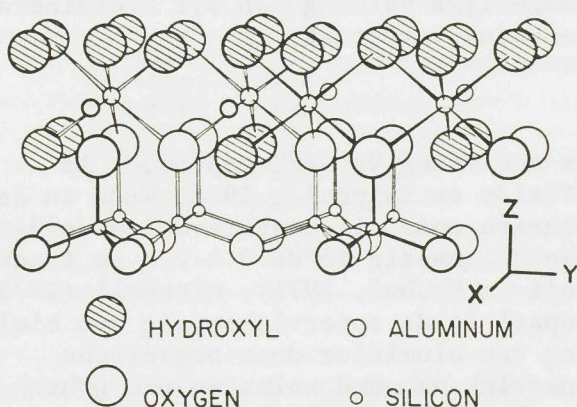
De aanwezigheid van allophaan, en meer recent imogoliet, op vulkanische gronden heeft veel aandacht gehad. De unieke eigenschappen van vulkanische gronden zijn echter ook gevonden bij afwezigheid van allophaan en imogoliet (Shoji en Ono, 1978). Shoji en Ono onderzochten een aantal goed gedraineerde andosolen en vonden wel allophaan en imogoliet in op puim gevormde bodems maar niet in op as ontwikkelde bodems. Karakteristieken als een lage bulk dichtheid, hoge vocht en fosfaat retentie en andere eigenschappen, bleken hier goed gecorreleerd te zijn met in dithionite- citraat oplosbare stoffen, in het bijzonder extraheerbaar aluminium. Hoge extraheerbare aluminium gehalten worden vaak gevonden in vulkanische gronden (Arai, 1975). Kristallijn gibbsiet en hematiet zijn vaak beschreven als verweringsprodukten in oudere bodems (Wada en Aomine, 1966; Wada en Harward, 1974; Wada, 1977). Gedurende het vroege stadium in het verwerings proces lijken ijzer en aluminium oxiden als amorfe gels voor te komen (Wada en Harward, 1974). Hoewel deze amorfe gels, met betrekking tot chemische reacties, het gedrag van kristallijne materialen vertonen (Hsu, 1977), zouden ze een groter oppervlak hebben en daardoor meer reactief zijn (Jenne, 1968; Greenland, 1971). Amorfe oxiden en gels kunnen een laagje vormen over vaste deeltjes en zo voor een groter oppervlak zorgen (Lognatan, 1971; Jones en Uehara, 1973). Wada en Harward (1974) concludeerden dat weinig bekend is over de amorfe ijzer en aluminium componenten in bodems. Niettemin kunnen veel eigenschappen van as- gronden gecorreleerd zijn met het gehalte aan extraheerbare aluminium en ijzer oxiden (Wada, 1977; Shoji and Ono, 1978). De aanwezigheid van actieve aluminium in de bodem oplossing lijkt de vorming van allophaan en imogoliet te bevorderen, terwijl complexering van Al met organische stof de vorming van opaal lijkt te bevorderen.

Phyllosilicaten

Behalve amorphe mineralen worden ook gelaagde silica kleien aangetroffen in veel andosolen. Klei mineralen als halloysiet, metahalloysiet, chloriet, illiet, kaolinit, montmorilloniet en vermiculiet zijn beschreven in vulkanische as gronden (Mashui and Shoji, 1968; Wada en Harward, 1974; Wada 1977). Deze mineralen leveren een kation uitwisselings capaciteit en een pH - onafhankelijke lading.

1:1 kleimineralen, Kaolinit en halloysiet.

Kaolinit is een van de meest voorkomende kleimineralen in bodems. Het komt vooral voor in bodems uit de vochtige tropische klimaten. Halloysiet vormt zich vrij snel in bodems op vulkanisch materiaal. Kaolinit en halloysiet zijn produkten van zure verwerking. Kaolinit en halloysiet zijn (samen met de minder algemene kleimineralen dickiet en nacriet), 1:1 gelaagd aluminium silikaten met dezelfde geïdealiseerde samenstelling, met het verschil dat gehydrateerde halloysiet water tussen de lagen heeft. Kaolinit en halloysiet hebben een laag soortelijk oppervlak en een lage cat- en an- ionen uitwisselingscapaciteit. Kaolinit is opgebouwd uit een tetraëder en een oktaëder laag die samen een 7 angstrom dikke plaat vormen. Tweederde van de oktaëder-plaatsen is bezet door Al en de tetraëders zijn bezet door Si. Hydroxyl ionen vormen het oppervlak van de oktaëder laag en een derde van de binnenkant van deze laag.



Figuur 2.3.5, structuur van kaolinit laag.

Via zuurstof ionen is deze laag verbonden met de tetraëder laag. Halloysiet, nacriet en dickiet hebben dezelfde 7 angstrom basis laag als kaolinit maar de stapeling van de lagen is verschillend. Serpentine mineralen hebben ook een 7 angstrom laag maar hier is een gedeelte van de Al vervangen door Fe, Mg en andere ionen.

Omdat tweederde van de oktaëderposities bij kaolinit en subgroepen bezet is door Al worden deze dioctaëdrisch genoemd. Bij de serpentine groep zijn alle oktaëder posities bezet. Deze worden trioktaëdrisch genoemd. Kaolinit heeft de karakteristieke platige morfologie die zo typisch is voor kleimineralen. Bates (1950) toonde aan dat halloysiet vaak een tubulaire morfologie vertoont. Later zijn ook laddervormige en sferische vormen gevonden (Bates, 1958; Dixon en McKee, 1974). Plaatvormige halloysiet komt minder vaak voor. Gehydrateerde halloysiet blijkt zeer instabiel te zijn. De Souza Santos et al. (1966), vonden dat

gehydrateerde plaatvormige halloysiet bij bewaring ging krullen. Andere studies bevestigen dat plaatvormige halloysiet bij droging overgaat in tubulair gevormde halloysiet. Er zijn indicaties dat de vorming van halloysiet wordt bevorderd door een dikke overliggende depositie laag als silica bron voor resiliatie van allophaan (Aomine & Mizota), en een stagnerend vocht regime (Dudas & Harward, 1975).

2:1 kleimineralen

De aanwezigheid van 2:1 gelaagde phyllosilikaten in gronden op vulkanische as is door diverse auteurs onder verschillende klimaten beschreven. Masui et al. (1966) vond dat, in Andepts in Noord Honshu, het aantal 2:1 kleimineralen toenam, met de verwerking. Hij interpreteerde dit resultaat als een indicatie dat 'amorfe' kleimineralen kunnen verweren tot 2:1 kleimineralen. Herbestudering van deze data lieten echter correlaties zien tussen de gehalten aan 2:1 kleimineralen met de hoeveelheid kwarts in de klei, en het albiet gehalte in de veldspaten. In situ verwerking van allophaan in gelaagde silikaten werd ook door Logathan & Swindale (1969) geopperd om de aanwezigheid van 2:1 kleimineralen in bodems uit Hawaï te verklaren. Deze veronderstelling is door Jackson et al. (1971) en Syers et al. (1971) opnieuw onderzocht. Beide auteurs concludeerden dat de 2:1 kleimineralen afkomstig waren uit, door de wind aangevoerd, materiaal dat kwarts, mica en vermiculiet bevatte. Hieruit blijkt dat de mogelijke vorming van 2:1 kleimineralen uit amorf materiaal nog geenszins vaststaat.

Colloïdale silica

Opaal is beschreven als een vroeg verweringsproduct in vulkanische gronden (Fields en Swindale, 1954; Wada en Harward, 1974; Wada, 1977). Laminair opaal is beschreven in de 2- 20 μm fractie, maar is het meest aanwezig in de 0.4-2.0 μm fractie van Japanse as gronden (Shoji en Mashui, 1971). Mitchell (1975) veronderstelde dat de opaal in de oppervlaktelaag van biologische origine is. Complexering van aluminium door organische componenten aan het oppervlak van andosolen en een gebrek aan aluminium silikaten is ook voorgesteld om de overvloedige aanwezigheid van opaal, in de bovenste laag, te verklaren (Wada, 1977). Opaal en amorfe silica, mits fijn verdeeld, hebben een groot oppervlak en kunnen bijdragen aan de oppervlakte lading van vulkanische gronden (Ugolini en Zasoski, 1979). Bolt (1957) vond dat silica bodems een ladingsnulpunt hebben van ongeveer 3.5.

Opaal is oplosbaar in hete 0.5 M NaOH en de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio is hoog (2.4- 21.7) (Shoji & Masui, 1972). De deeltjes zijn vaak cirkel- of ellips- vormig en bijzonder dun. Er lijkt een inverse relatie te bestaan tussen de aanwezigheid van opaal en allophaan in Andepts (Tokashiki & Wada, 1975).

2.4) CLASSIFICATIE

De naam 'Ando' die geassocieerd wordt met vulkanische as gronden, is geïntroduceerd in 1947 gedurende bodemkarteringen van Amerikaanse bodemkundigen in Japan (Simonson, 1979). De naam werd gebruikt voor bodems, ontwikkeld op vulkanische as, met dikke zwarte A horizonten die zuur reageerden. Ze is afkomstig van het japanse woord 'anshokudo' wat betekent: donker (an), gekleurde (shoku), bodem (do). Een gedeelte van deze term werd gebruikt bij de bodem classificatie systemen ontwikkeld door F.A.O. (FAO-UNESCO, 1974) en Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1975). In de legenda van de FAO-UNESCO bodemkaart van de wereld worden deze bodems Andosols genoemd en beschreven als "bodems ontwikkeld op materiaal dat rijk is aan vulkanisch glas en die over het algemeen een donkere A horizont hebben". In Soil Taxonomy vormen de Andepts een suborder van de Inceptisols. Andepts en Andaquepts hebben eigenschappen die de 'dominantie van amorf materiaal' weerspiegelen, of 60 % (gewichtspercentage) of meer zandig vulkanische as, cinders of zandig pyroklastisch materiaal bevatten. Bodems die aan deze criteria voldoen worden op suborder niveau als Andepts geclassificeerd, als ze geen 'aquic moisture regime' hebben, of anders op 'great group' niveau als Andaquepts. Temperatuur regime, aanwezigheid of afwezigheid van 'pan' horizonten, CEC, base verzadiging veranderingen in de bodem na dehydratie worden gebruikt om de Andepts op 'great group' niveau verder te onderscheiden.

Andepts	Cryandepts	- cryic or pergelic temperature regime
	Durandepts	- duripan
	Hydrandepts	- dehydrate irreversibly
	Placandepts	- placic horizon
	Vitrandepts	- vitric volcanics dominant, low surface area
	Eutrandepts	- high base status
	Dystrandepts	- low base status
Aquepts all Inceptisols with Aquic moisture regime	Andaquepts	- all Aquepts with properties reflecting dominance of amorphous material

Tabel 2.4.1, Classificatie van Inceptisolen gedomineerd door amorf of vitric pyroklastisch materiaal.

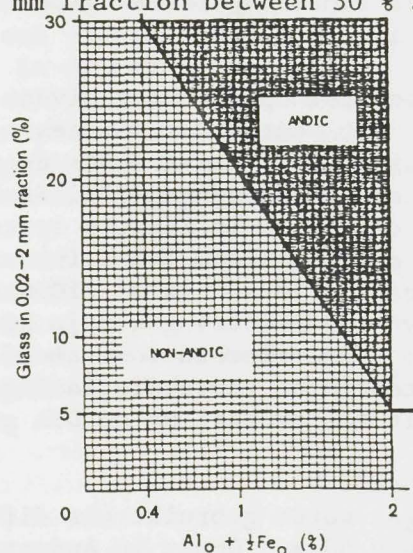
Klimaat verschillen worden niet op een hoog niveau gebruikt om Andepts te onderscheiden. Dit komt omdat de meeste Andepts in de tropen voorkomen. De classificatie van Andepts en Andaquepts in Soil Taxonomy is niet helemaal bevredigend. Sinds 1978 is een groep specialisten bezig om het classificatie systeem aan te passen. Deze groep werkt onder de naam van 'International Committee on the Classification of Andisols' (ICOMAND). Een aantal opmerkingen/voorstellen voor veranderingen zijn bv.:

- Herdefinitie van de term 'gedomineerd door amorf materiaal'.
- Metingen aan fosfaat retentie en variabele lading kunnen metingen als dispersiteit van de klei en op DTA gebaseerde criteria vervangen.
- Andosolen tot order verheffen.
- Base verzadiging bij NH_4Ac wordt gebruikt als differentiërend criterium met een grens van 50 %. Omdat in Andepts de CEC sterk pH afhankelijk is zou deze manier van base-verzadiging meten beter kunnen vervallen of worden vervangen.

- Tixotropie wordt als differentiërend kenmerk gebruikt. Dit is een erg subjectief kenmerk en kan beter vervallen.
- Andepts hebben unieke vocht retentie karakteristieken die zouden moeten worden gebruikt bij de classificatie.

Op dit moment zijn de ICOMAND voorstellen bijna geheel uitgewerkt. Andisols zullen hierbij tot order niveau verheven worden. Het concept 'exchange complex dominated by amorphous materials' is hierbij vervangen door 'andic soil properties'. De herziene legenda van de FAO- UNESCO bodemkaart van de wereld (FAO, 1988), maakt ook gebruik van deze term om Andosols te definieëren. Om onder de definitie 'andic soil properties' te vallen moet het bodemmateriaal aan een of meer van de volgende eisen voldoen:

- $Al_2O_3 + 1/2 Fe_2O_3 \geq 2.0 \%$ or more and
 - Bulkdensity
 - Posphate retention $> 85 \%$, or
- More than 60 % by volume of the whole soil is volcaniclastic material > 2 mm, and
 - $Al_2O_3 + 1/2 Fe_2O_3 \geq 0.4 \%$ in the < 2 mm fraction, and
 - Phosphate retention $> 25 \%$, or
- The 0.02 - 2 mm fraction is at least 30 % of the < 2 mm fraction and meets one of the following requirements.
 - If the < 2 mm fraction has:
 - phosphate retention $> 25 \%$ and
 - $Al_2O_3 + 1/2 Fe_2O_3 \geq 0.4 \%$
 There is at least 30 % volcanic glass in the 0.02 - 2 mm fraction, or
 - If the < 2 mm fraction has:
 - $Al_2O_3 + 1/2 Fe_2O_3 \geq 2 \%$
 there is at least 5 % volcanic glass in the 0.002 - 2 mm fraction, or
 - If the < 2 mm fraction has:
 - $0.4\% < Al_2O_3 + 1/2 Fe_2O_3 < 2 \%$
 there is at least a proportional content of volcanic glass in the 0.02 - 2 mm fraction between 30 % and 5 % (see fig.)



Figuur 2.4.1, relatie $Al_2O_3 + 0.5 Fe_2O_3$ met glas-fractie voor classificatie

Onderstaande tabel geeft de verdeling van Andisolen op suborder en great group niveau weer. De sleutel naar de suborders is gegeven in de bijlagen.

ORDER	ANDISOLS						
SUBORDERS	AQUANDS	CRYANDS	TORRANDS	XERANDS	VITRANDS	USTANDS	UDANDS
	Cryaquands	Gelicryands	Lithic Torrandes	Vitrixerands	Ustivitrands	Durustands	Placudands
	Placaquands	Hydrocryands	Duric Torrandes	Haploxerands	Udivitrands	Haplustands	Durudands
Great Groups	Duraquands	Vitricryands	Petrocalcic Torrandes				Melanudands
	Vitraquands	Haplocryands	Aquic Torrandes				Fulvudands
	Melanaquands		Calcic Torrandes				Hydrudands
	Haplaquands		Typic Torrandes				Hapludands

Tabel 2.4.2, Classificatie van Andosolen op suborder en great group niveau volgens ICOMAND voorstellen.

Verschillende landen waar Andosolen voorkomen hebben een eigen classificatie voor deze bodems. In de franse taxonomy (Duchafour, 1970,1978) worden ze geclassificeerd op basis van hun genetische en dynamische eigenschappen, veroorzaakt door omgevingsfactoren. Bodems op vulkanische as worden Andosolen genoemd en worden geclassificeerd onder klasse II (Sols a profil peu difference). Op subklasse niveau worden ze verdeelt in 1) Andosols Très Humifères en 2) Andosols Peu Humifères. In de Japanse bodem classificatie (Matsuzaka, 1977; Otowa, 1977) worden grote groepen op het hoogste niveau onderscheiden. Andosols beslaan ongeveer 1/6 van het oppervlak van Japan.

3) VELD EN LABORATORIUM ONDERZOEK VAN EEN CHRONOSEQUENTIE

3.1) SEQUENTIE OPSTELLING EN MONSTERNAME

Om de bodemontwikkeling en mineralogie van bodems op lahars te bestuderen is een chronosequentie opgesteld. De lahars uit dit onderzoek zijn gelegen aan de voet van de vulkaan Turrialba. Het gebied waar de profielen zijn gesitueerd maakt deel uit van een 1: 100.000 geomorfologische kartering die door J. Schout en W. van Dooremolen, voorafgaand aan dit onderzoek, is uitgevoerd. Daarnaast was voor een gedeelte van het gebied een 1:50.000 bodemkaart beschikbaar welke in 1987 door J. Stoorvogel en E. Spaans is opgesteld. Beide kaarten zijn gebruikt bij de opstelling van de chronosequentie. Twee profielen (Wil 1 en Wil 5) zijn overgenomen uit laatstgenoemde kartering. Hiervan waren luchtdroge monsters aanwezig in Wageningen. Verder is gebruikt gemaakt van zwart-wit- (1: 35.000) en infrarood- (1: 100.000) luchtfoto's, welke beschikbaar zijn gesteld door het IGN (Instituto Geographico Nacional). In het veld zijn geschikte punten voor de sequentie gecheckt met boringen en is het moedermateriaal vastgesteld met behulp van beschikbare kaarten, morfologie van het landschap en eventueel aanwezige ontsluitingen rond het gekozen punt. De punten zijn steeds genomen op vlakke, hoger gelegen punten in het landschap. Er is gezocht naar gelijk landgebruik (in alle gevallen natuurlijk grasland, type 'Ratana', onder extensieve veeteelt). Profielen van verschillende relatieve ouderdom zijn gekozen op basis van een aantal morfologische kenmerken:

- Dikte van de A horizont.
- Profiel diepte.
- Kleur van de A horizont.
- Stenigheid.
- Textuur.

Er is van uitgegaan dat het moedermateriaal, wat betreft textuur en mineralogische samenstelling, voor alle profielen vergelijkbaar is. De gekozen profielen zijn gecontroleerd door dr. W. Wielemaker.

Van elke horizont is twee kilo grondmonster genomen. Hiervan is de helft luchtdroog en de andere helft veldvochtig naar Wageningen gestuurd. Van de twee profielen die uit de kartering van Stoorvogel zijn overgenomen zijn geen monsters opgestuurd omdat deze in Wageningen reeds aanwezig waren (alleen luchtdroog), met uitzondering van een additionele vierde horizont in profiel Wil 1. Genomen ringmonsters zijn in Costa Rica naar het laboratorium van het MAG, in Guadalupe, gestuurd, voor de bepaling van pF- waarden en bulkdichtheden. Door verkeerde nummering zijn deze monsters echter verloren gegaan. Tevens is getracht monsters voor de vervaardiging van slijpplaatjes te nemen, maar door de stenigheid van de profielen was dit niet mogelijk. Analyses zijn uitgevoerd op de vakgroep 'Bodemkunde en geologie' gedeeltelijk door de student-onderzoeker, gedeeltelijk door laboratorium analisten. De volgende analyses zijn verricht:

- Textuur.
- Organische stof.
- Extraheerbaar Al, Fe, pyrofosfaat.
- Extraheerbaar Al, Fe, Si, oxalaatzuur.
- pH H₂O, pH KCl, pH NaF.

- Mineralogische analyse d.m.v. X-ray diffractie.
- Elementen analyse d.m.v. X-ray fluorescentie.
- P-retentie.
- CEC bepaling.
- Exchangable bases.
- Variabele ladingeigenschappen.

Resultaten en bespreking van deze bepalingen zijn gegeven in de hoofdstukken 3.3 t.m. 3.9.

3.2) PROFIEL BESCHRIJVINGEN

profile: WIL 1

Location: 100 meters from river 'Costa Rica', 500 meters from highway San José- Limón, 7 kilometers west of Guápiles. Enter at turistic centre, take the right curve, at the end to the left till you reach the pasture. Profile is situated 30 meters inside the pasture.

Date: 15- 6- 1988.

Parent material: Lahar from volcano Turrialba.

Geomorfological unit: Recent lahar.

Landform: Flat to slightly undulating.

Vegetation: 2 % trees, 5 % shrubs, 93 % grass.

Landuse: ranchland.

Erosion: not present.

Stonyness: moderate.

Slope where the profile is situated: 0 %.

Drainage: good.

Ah1 0- 7 10 YR 2/2 wet; sandy loam; structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, very friable; tixotropic, frequent pores, very fine, continuous, tubular; common roots, difuse, flat.

Ah2 7-65/75 10 YR 2/2 wet; loam with little gravel, abundant stones; structure is subangular blocky, fine, weak; slightly adherent, slightly plastic, friable; tixotropic; frequent pores, fine, continuous, tubular; common roots, very fine; limit clear, irregular.

Bu 65/75-75/90 10 YR 4/3 wet; sandy loam with little gravel, abundant stones and rocks; structure is massive poreous, weak; slightly adherent, slightly plastic, friable; tixotropic; few pores, fine, continuous, tubular; few roots very fine; limit clear, irregular.

R 75/90->100 10 YR 4/6 wet; loamy sand, slightly cemented, with little gravel, abundant stones and rocks; no structure; not adherent, not plastic, firme; moderately tixotropic; frequent pores, fine, continuous, interstitial.

Profile description

profile: WIL 2

Location: Cross the football field in ' Anita grande', enter the pasture. Profile is situated at about 100 meters inside, 15 meters before a lower terrace.

Date: 17- 6- 1988.

Parent material: lahar from the volcano Turrialba.

Geomorfological unit: recent lahar.

Landform: Flat with terraces.

Vegetation: 3 % trees, 5 % shrubs, 92 % grass.

Landuse: ranchland.

Erosion: not present.

Superficial stoniness: slightly

Soil fauna: worms.

Slope where the profile is situated: 0 %.

Drainage: good.

- A1 0- 10 10 YR 2/2 wet; silty loam with little gravel; structure is angular blocky, fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; tixotropic; frequent pores, fine, continuous, tubular; abundant roots, fine and very fine; limit sharp, flat.
- A2 10-75/85 10 YR 2/3 wet; silty loam with frequent gravel and few stones; crumby structure, medium, weak; slightly adherent, slightly plastic, very friable; tixotropic; many pores, very fine, continuous, tubular; common roots, fine and very fine; limit clear, irregular.
- B 75/85-90/100 10 YR 3/3 wet; sandy loam with frequent gravel, not to wheathered, frequent stones, not to very wheathered; crumby structure, medium, weak; slightly adherent, slightly plastic, very friable; tixotropic; frequent pores, very fine, continuous, tubular; common roots, fine and very fine; limit clear, flat.
- R 90/100->130 10 YR 3/4 wet; sand with abundant gravel and abundant stones; massive poreous; not adherent, not plastic, firme; tixotropic; few fine roots.

Profile description

Profile: WIL 3

Location: Coming from highway enter at ' Jimenez'. take the first road to the left (afther 25 meters(, and follow till you get at the pasture. Profile is at about 100 meters inside, next to a lemon tree.

Date: 20- 6- 1988.

Parent material: lahar from volcano Turrialba.

Geomorfological unit: lahar.

Landform: slightly undulating.

Vegetation: 10 % trees, 5 % shrubs, 85 % grass.

Landuse: ranchland.

Erosion: not present.

Superficial stonyness: not present.

Soil fauna: worms.

Slope where the profile is situated: 0 %.

Drainage: moderately well.

A1 0- 25 10 YR wet; silty clay loam; structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; not tixotropic; abundant mottles, brown and grey, small, diffuse, indefinite; few concretions, small, irregular, red/orange; few pores, fine and few pores very fine, continuous, tubular; abundant roots, very fine; limit clear, flat.

A2 25-55/75 10 YR 3/3 wet; silty clay loam; structure is angular blocky and subangular blocky, very fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; tixotropic; frequent pores, medium and few pores very fine, continuous, tubular; common roots, very fine; limit sharp, undulating.

B 55/75-100 10 YR 4/5 wet; silty loam with gravel and stones; Structure is subangular blocky, very fine, weak; slightly adherent, slightly plastic, very friable; tixotropic; frequent pores, very fine, continuous, tubular; few roots, very fine; limit gradual, flat.

Bg 100->130 10 YR 5/4 wet; loam with gravel, abundant stones; structure is angular blocky, very fine, moderate and partly massive poreous; slightly adherent, slightly plastic, firme; abundant mottles, brown/ grey, small, diffuse; frequent concretions, small, irregular, mangane/ iron; frequent pores, very fine, continuous, tubular; no roots.

Profile description

Profile WIL 4

Location: Follow the highway from Guápiles in the direction of San José. After the bridge over the river Torro Amarillo enter the first road at the left. Stop at the gate of the ranch at your left and follow the path upwards to the farm. At the top there is a small path, dividing the pastures, follow it to the end, then take the path at your left. Follow this till it ends. The profile is situated about 15 meters inwards the pasture.

Date: 16- 6- 1988.

Parent material: lahar from volcano Turrialba.

Geomorphological unit: lahar.

landform: undulating.

Vegetation: 2 % trees, 2% shrubs, 96 % grass.

Landuse: ranchland.

Erosion: not present.

Slope where the profile is situated: 0 %.

Soil fauna: worms and ants.

drainage: good.

A1 0- 9 10 YR 3/3 wet; silty loam with little gravel. structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; not tixotropic; few mottles, small, clear, indefinite; Few pores, very fine, continuous, tubular; abundant roots, very fine; limit clear, flat.

AB 9-35/45 10 YR 3/4 wet; silty clay loam with gravel, few stones; structure is subangular blocky, very fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; not tixotropic; frequent pores, very fine and medium, continuous, tubular; common roots, very fine; limit gradual, undulating.

B 35/45-65/75 10 YR 4/4 wet; silty clay loam with gravel and stones; structure is angular blocky, fine, moderate; slightly adherent, slightly plastic, friable; some parts are tixotropic; few pores, medium, continuous, tubular; few roots, very fine; limit difuse, undulating.

B/R 65/75-130 10 YR 3/4 wet; loam with gravel and stones; structure is angular blocky, fine, weak; not adherent, not plastic, firme; tixotropic; few pores, very fine, continuous, interstitial; no roots; limit clear, flat.

R 130->140 10 YR 4/4 wet; sandy loam with abundant gravel and abundant stones; no structure; not adherent, not plastic, firme; very tixotropic: few pores, fine, descontinuous, interstitial; no roots.

Profile description

Profile WIL 5

Location: parcel nr. 238 in the Neguev, 25 meters north- east of the south boundary.

Date: 25-4-1987.

Parent material : lahar from volcano Turrialba.

Geomorfological unit: older lahar.

Landform: undulating.

Vegetation: Grass

Landuse: ranchland.

Erosion: not present.

Soil fauna: worms and ants.

Drainage: well.

Agh1 0-10 10 YR 4/3 wet; clay loam; structure is angular blocky, very fine, strong; slightly sticky, slightly plastic, friable; distinct, sharp brown/ grey mottles; slightly tixotropic; abundant pores, very fine; abundant roots, very fine; limit sharp, flat.

Agh2 10-30 10 YR 4/3 wet, and 7.5 YR 4/4 dry; clay; structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, firme; common mottles, brown/ grey, sharp, distinct; tixotropic; common pores, very fine; common roots, very fine; limit clear, flat.

Bw1 30-60 10 YR 4/4 wet; clay loam; crumby structure, very fine, weak; slightly sticky, slightly plastic, very friable; tixotropic; frequent pores, very fine and fine; common roots, very fine; limit abrupt, wavy.

Bw2 65-120 10 YR 4/4 wet; clay loam with gravel and abundant stones, not to wheathered ; crumby structure, very fine, weak; slightly sticky, slightly plastic, very friable; tixotropic; many pores, very fine; few roots, very fine.

Profile description

Profile WIL 6

Location: Next to the highway, 2.5 kilometers west of Guacimo, 500 meters east of Parismina, next the entrance to Rudin.

Date: 22-6- 1988.

Parent material: lahar from volcano Turrialba.

Geomorphological unit: old lahar.

Landform: undulating.

Vegetation: 2% trees, 5 % shrubs, 93 % grass.

Landuse: grassland.

Erosion: not present.

Superficial stoniness: not present.

Slope where the profile is situated: 0 %.

Drainage: well drained.

O 0- 2 Organic material, not decomposed.

A1 2- 5 7.5 YR 3/3 wet; clay; structure is angular blocky, fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, firm; not tixotropic, few pores, very fine, continuous, tubular; abundant roots, very fine; limit clear, flat.

B1 5- 41 7.5 YR 3/3 wet; structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, friable; not tixotropic; frequent pores, medium, continuous, tubular; common roots, very fine; limit gradual, flat.

B2 41- 256 7.5 YR 4/4 wet; clay; structure is subangular blocky, very fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, friable; not tixotropic; frequent pores, very fine, continuous, tubular; few roots, very fine; limit gradual, flat.

B3 256-313/330 7.5 YR 4/6 wet; silty clay loam; structure is angular blocky, very fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, friable; not tixotropic; few pores, very fine, continuous, tubular; few roots, very fine; limit clear, undulating.

B4 313/330-465/475

10 YR 4/6 wet; silty clay loam; structure is subangular blocky, very fine, moderate; slightly sticky, slightly plastic, friable; parts are tixotropic; few pores, very fine, continuous, tubular; few roots, very fine; limit clear, undulating.

R 465/475->550

10 YR 4/6 wet; loam with abundant gravel and stones, not to weathered; not sticky, not plastic, friable; tixotropic; few pores, very fine, continuous, tubular; very few roots, very fine.

Onderstaande foto's geven drie profielen uit de chronosequentie weer, te weten de profielen wil 3, wil 4 en wil 6. Profiel wil 3 is een goed ontwikkelde Andosol, een ABC profiel met een dikke A horizont van 55-75 cm. Bij profiel wil 4 heeft de B zich verder ontwikkeld en is de A horizont aan het degenereren. Dit proces is nog verder doorgezet in profiel wil 6. Hier is nog slechts een dunne A horizont van 10 cm over met daaronder een diep ontwikkelde kleiige B horizont.



Wil 3

Wil 4



Wil 6

3.3) TEXTUUR

3.3.1) Inleiding

Tijdens de verwerking van bodemmineralen worden mineralen uit de zand en de silt fractie omgezet in kleimineralen. Textuuranalyses kunnen dus een belangrijke indicatie zijn voor de relatieve ouderdom van bodems, zeker als het uitgangsmateriaal hetzelfde is. Verweringsprocessen voor Andosolen zijn beschreven in Hfs. 3. Hierbij is al opgemerkt dat textuur analyses voor deze gronden sterk bepaald worden door de gebruikte methode en dat de resultaten met de nodige voorzichtigheid moeten worden geïnterpreteerd.

3.3.2) Werkwijze en methodes.

Bij de textuur analyse wordt het minerale deel van de bodem in grootte-fracties verdeeld en wordt het gewicht van elk van deze fracties bepaald. Ze wordt uitgevoerd voor de fractie < 2 mm. Van groot belang is de voorbehandeling en een complete dispersie van de deeltjes. Bindende bestanddelen, als organische stof of carbonaat, worden daarom eerst verwijderd. De organische stof is verwijderd door behandeling met H_2O_2 .

Voor de analyse is 20 gram grond afgewogen. Hieraan is regelmatig H_2O_2 (30 %) toegevoegd voor verwijdering van organische stof. Overgebleven H_2O_2 is vervolgens uitgekookt op een waterbad ($80^\circ C$). Aan het monster wordt een dispergerende zoutoplossing toegevoegd (4% ($NaPO_3$), 1 % Na_2CO_3). Met een $50 \mu m$ zeef is de zandfractie uit de suspensie gezeefd. Het zand wordt gedroogd ($105^\circ C$), en gewogen. De suspensie wordt in een bezink cilinder gedaan en geschud. Na 5.5 uur wordt 20 ml uit de suspensie gepipeteerd op een diepte als aangegeven in onderstaande tabel ter bepaling van het kleigehalte (< 2 mm.).

Temp. 5 mins. 5 1/2 hrs.			Temp. 5 mins. 5 1/2 hrs.		
$^\circ C$	$< 20 \mu m$	$< 2 \mu m$	$^\circ C$	$< 20 \mu m$	$< 2 \mu m$
19	10.5	6.9	28	13.0	8.6
20	10.8	7.1	29	13.3	8.8
21	11.0	7.2	30	13.6	9.0
22	11.3	7.4	31	13.9	9.1
23	11.6	7.6	32	14.2	9.3
24	11.9	7.8	33	14.4	9.5
25	12.1	8.0	34	14.8	9.7
26	12.4	8.2	35	15.1	9.9
27	12.7	8.4	36	15.4	10.1

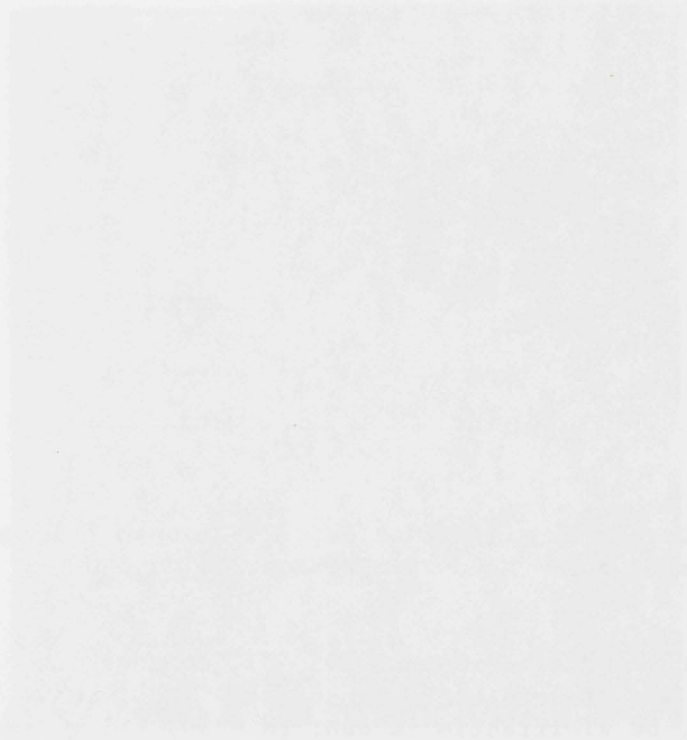
Tabel 3.3.2.a, Diepte waar de fracties $< 20 \mu m$ en $< 2 \mu m$ worden gepipeteerd, als functie van de temperatuur bij 5.5 uur bezinktijd.

Ook de kleifractie wordt gedroogd ($105^\circ C$), en gewogen. De gepipeteerde hoeveelheid klei suspensie is $1/50$ van de cilinder inhoud. De kleifractie is dan: $(H * 50) - 1$ g. (Met H= gewicht klei na drogen). Er wordt een gram afgetrokken als

correctie op de toegevoegde dispergator. Fractie silt is 100 % -
(fractie zand + fractie klei).



W11 3

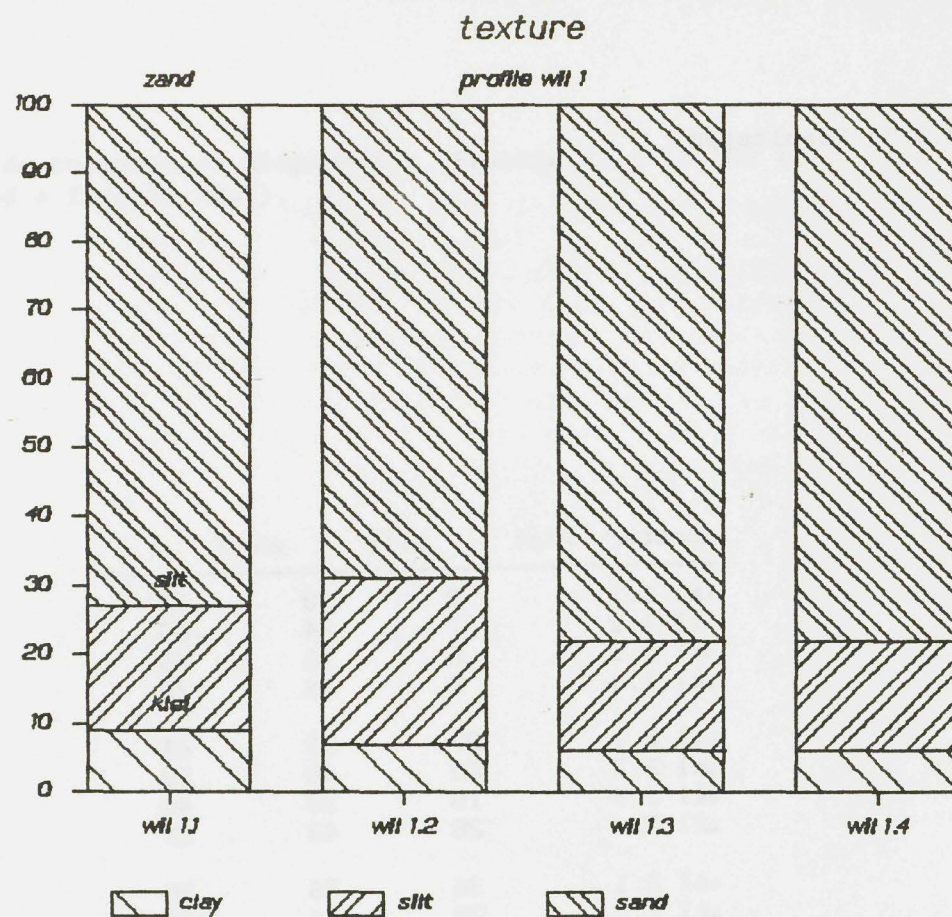


W11 4

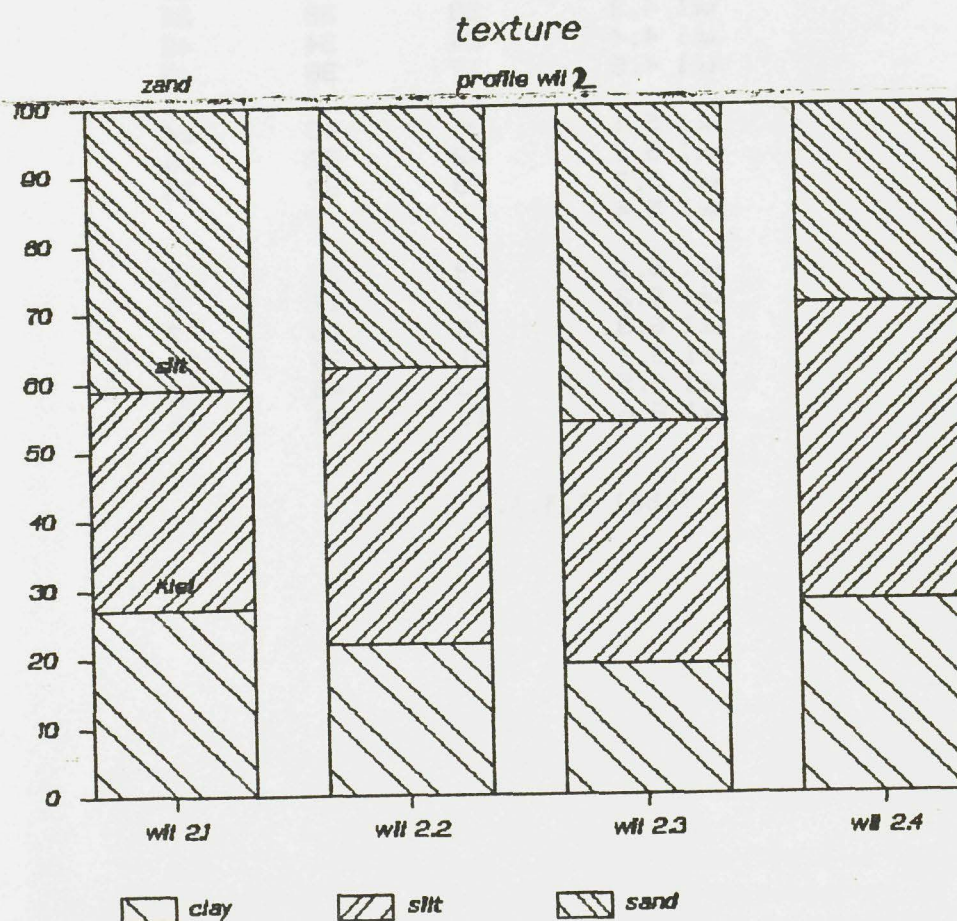
3.3.3) Resultaten.

monster	klei	silt	zand
wil 1.1	9	18	73
wil 1.2	7	24	69
wil 1.3	6	16	78
wil 1.4	6	16	78
wil 2.1	27	32	41
wil 2.2	22	40	38
wil 2.3	19	35	46
wil 2.4	28	43	29
wil 3.1	36	36	28
wil 3.2	28	44	28
wil 3.3	19	45	36
wil 3.4	27	42	31
wil 4.1	34	41	25
wil 4.2	26	49	25
wil 4.3	38	38	24
wil 4.4	24	34	42
wil 4.5	17	38	45
wil 5.1	36	40	24
wil 5.2	42	32	26
wil 5.3	38	32	30
wil 5.4			
wil 6.1	73	20	7
wil 6.2	76	17	7
wil 6.3	78	15	7
wil 6.4	41	38	21
wil 6.5	23	45	32
wil 6.6	19	35	46

Tabel 3.3.3.a



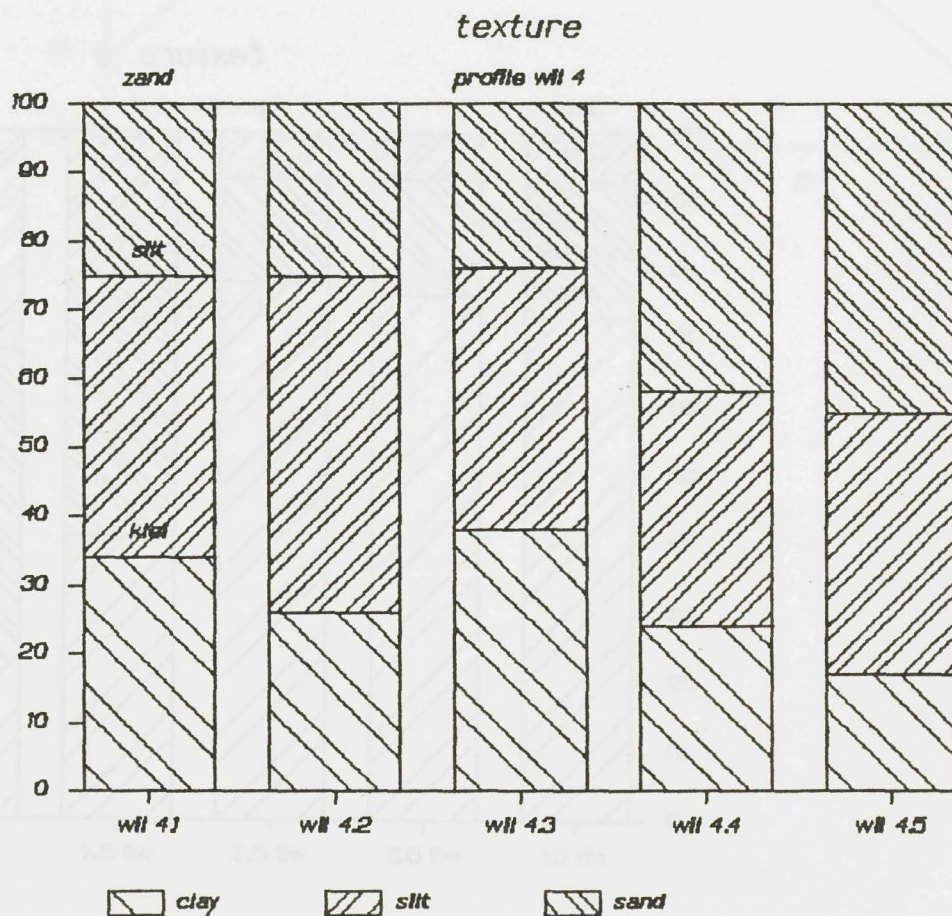
Figuur 3.3.3.a



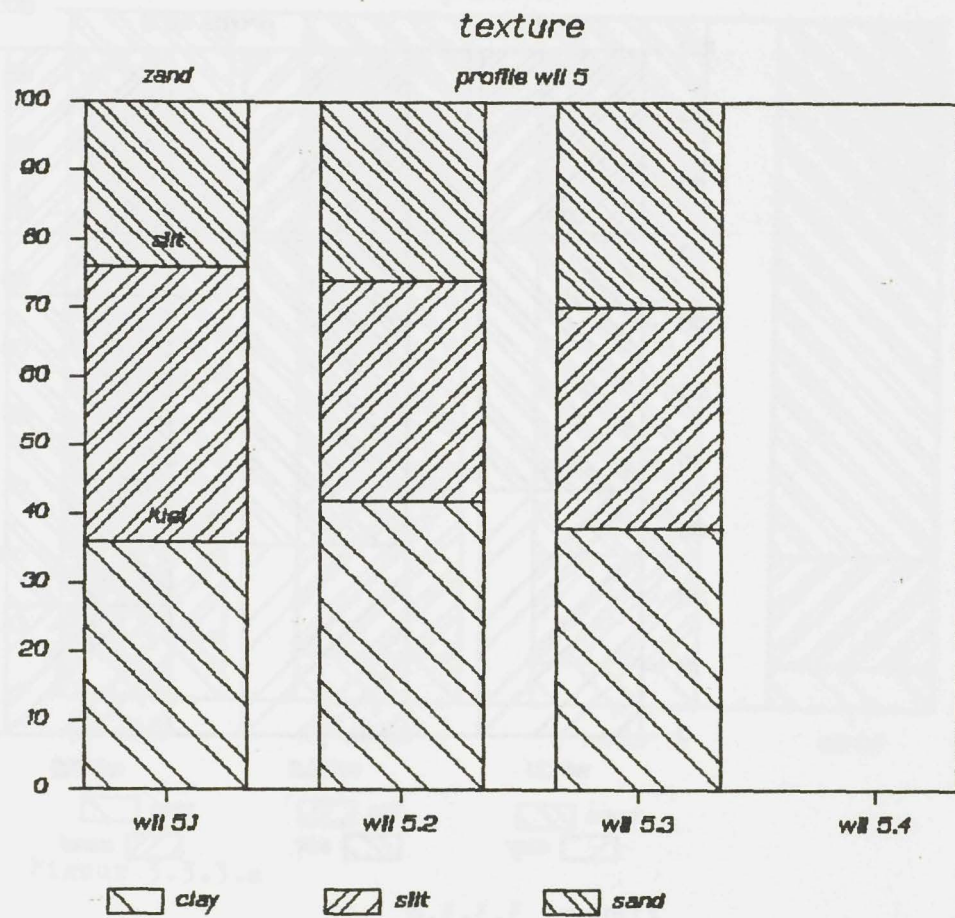
Figuur 3.3.3.b



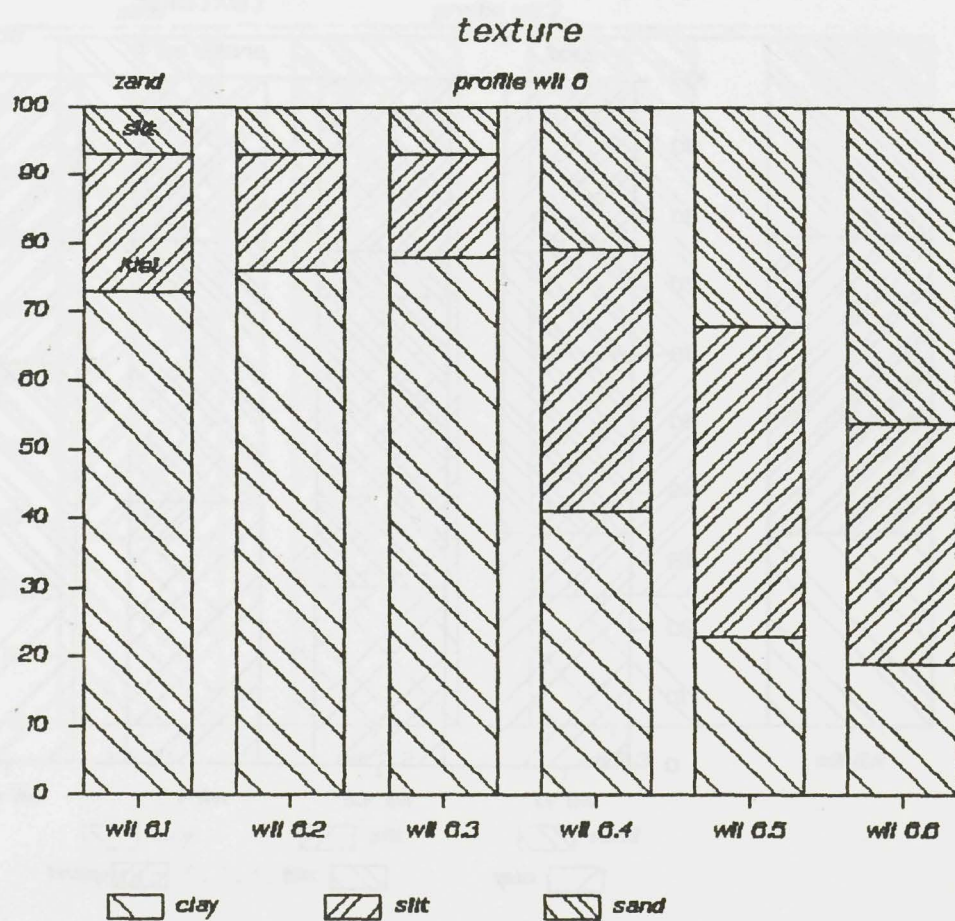
Figuur 3.3.3.c



Figuur 3.3.3.d

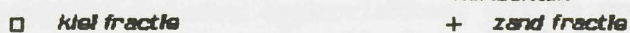


Figuur 3.3.3.e



Figuur 3.3.3.f

tegen rel. ouderdom in A horizonten



Figuur 3.3.3.g

3.3.4) Discussie.

Het textuurverloop voor de chronosequentie voldoet redelijk aan de verwachtingen. Duidelijk is dat de zandfractie afneemt en de kleifractie toeneemt naarmate het profiel ouder is. De zandfractie neemt in het algemeen toe met de diepte en de kleifractie neemt af met de diepte. Voor de oudere profielen is het kleigehalte van de A1 horizont lager dan voor de onderliggende B horizonten. Dit zou kunnen wijzen op klei inspoeling maar er moet rekening gehouden worden met de mogelijkheid van vulkanische as depositie op deze gronden. Het feit dat een hogere zandfractie in de oppervlakte van de jongere profielen niet aanwezig is kan ook veroorzaakt zijn door de hogere biologische activiteit in deze bodems. Eventuele as deposities worden hier sneller ondergewerkt. Met name in het oudste profiel daarentegen is de biologische activiteit zeer laag en ligt op het oppervlak een laagje onafgebroken organisch materiaal (zie profiel beschrijvingen).

3.4 ORGANISCHE STOF

3.4.1) Inleiding

Andosolen staan bekend om hun accumulatie van organische stof en er wordt verondersteld dat het hoge organische stof gehalte in deze bodems net zo'n belangrijke rol speelt als de minerale fase, in de vorming van determinerende eigenschappen (Birrell, 1964; Tan, 1964). Een gedeelte van de organische stof, in op vulkanische as ontwikkelde gronden, is gecomplexeerd met, of geadsorbeerd aan, inorganische colloïden (Ugolini en Zasoski, 1979). In relatie met de genese van de organische stof fractie, is geobserveerd dat het humus gehalte eerst toeneemt en later afneemt, met de verwerking van as en vulkanisch glas (Kobo, 1964). De C/N ratio neemt af met voortgaande verwerking. Birrell (1964) beschreef de afname van de Humus/ Fulvo zuur ratio in de oppervlakte horizon. Dit zou de vorming van andosolen begunstigen omdat fulvo zuren aluminium uitspoeling boven ijzer uitspoeling zouden veroorzaken Shoji en Masui (1972). Shoji en Saigusa (1977) en Tokashik en Wada (1975), hebben gevonden dat in sommige Japanse andosolen, de vorming van allophaan wordt gehinderd door de aanwezigheid van organische stof. Bij een lage activiteit van organische stof kan niet alle, bij verwerking vrijgekomen, Al en Fe worden gecomplexeerd door de organische zuren. Er blijft dan een Al-rijk residu over dat samen met Si allophaan en imogoliet kan vormen. De Fe kan neerslaan als ferrihydriet. De activiteit van de organische zuren wordt bepaald door het org. stof gehalte en door aanwezigheid van basen die de zure groepen neutraliseren en zo de pH controleren. Typische plaatsen met lage org. stof gehalten waar allophaan en imogoliet vaak in overmaat aanwezig zijn, zijn : 1) B en C horizonten van andosolen, 2) Zeer jonge vulkanische as bodems, 3) verwerende as en puim gronden waar allophaan meestal binnen de fragmenten zit en imogoliet, als een gel film, aan de buitenkant.

De reactie en associatie van organische stof met allophaan wordt gezien als de reden voor de intensief donkere kleuring van de bovenlaag (Ugolini en Zasoski, 1979). Een overvloed aan ijzer- en aluminium-oxiden in andosolen, gecombineerd met een lage pH, resulteert in positief geladen oppervlakken, met de mogelijkheid tot adsorptie van organische stof. Allophaan heeft laten zien grotere hoeveelheden organische stof te kunnen adsorberen dan montmorilloniet en halloysiet (Wada en Inoue, 1967; Inoue en Wada, 1968). Allophaan lijkt zowel polyphenol oxidatie te katalyseren, waarmee de vorming van humus achtige substanties wordt bevorderd, als de afbraak tegen te houden door de adsorptie en deactivatie van grote hoeveelheden enzymen (Kyuma en Kawaguchi, 1964; Kobayashi and Aomine, 1967). Hoewel de invloed van allophaan en allophaan achtige substanties op de stabilisatie van organische stof in bodems aanvaard wordt, komen er steeds meer bewijzen dat extraheerbaar ijzer en aluminium verantwoordelijk zijn voor organische stof accumulatie in vulkanische as gronden (Kosaka et al., 1962; Wada en Harward, 1974; Wada en Higashi, 1976; Shoji en Ono. 1978).

3.4.2) Werkwijze en methodes.

Organische stof is bepaald met de Walkley- Black methode. Hierbij wordt organische stof afgebroken door een mengsel van kalium dichromaat en zwavelzuur. Na de reactie wordt de overgebleven dichromaat getritreerd met ijzer sulfaat.

De grond wordt eerst gezeefd met een 0.5 mm zeef. Er wordt een gram grond afgewogen en in een erlenmeyer kolf gedaan. Hieraan wordt 10 ml dichromaat toegevoegd (0.1667 M). Daarna wordt 20 ml zwavelzuur (96 %) toegevoegd en blijft de kolf 30 min. staan. Vervolgens wordt 250 ml water en 10 ml fosforzuur (85 %) toegevoegd. Na afkoelen wordt indicator toegevoegd en getritreerd met ijzer sulfaat.

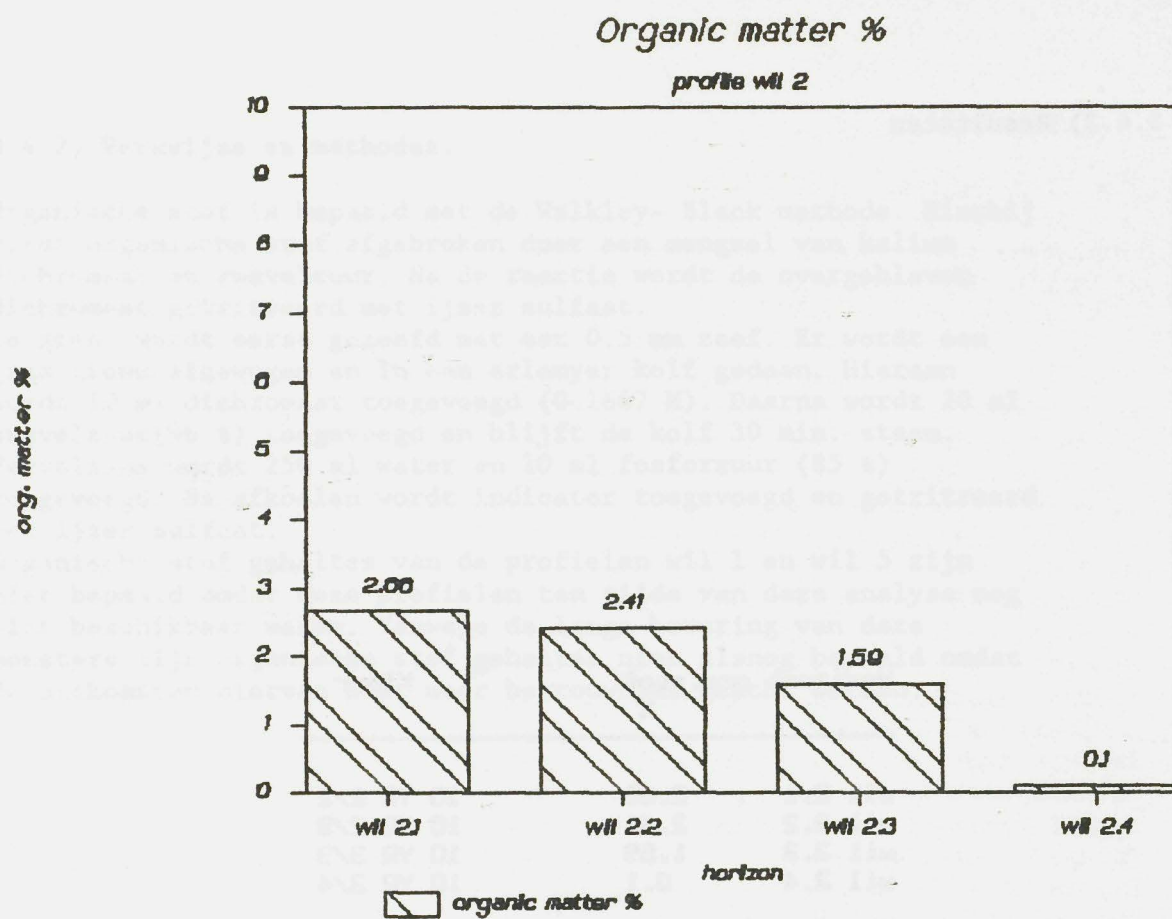
Organische stof gehalten van de profielen wil 1 en wil 5 zijn niet bepaald omdat deze profielen ten tijde van deze analyse nog niet beschikbaar waren. Vanwege de lange bewaring van deze monsters zijn organische stof gehalten niet alsnog bepaald omdat de uitkomsten hiervan niet meer betrouwbaar geacht werden.

3.4.3) Resultaten

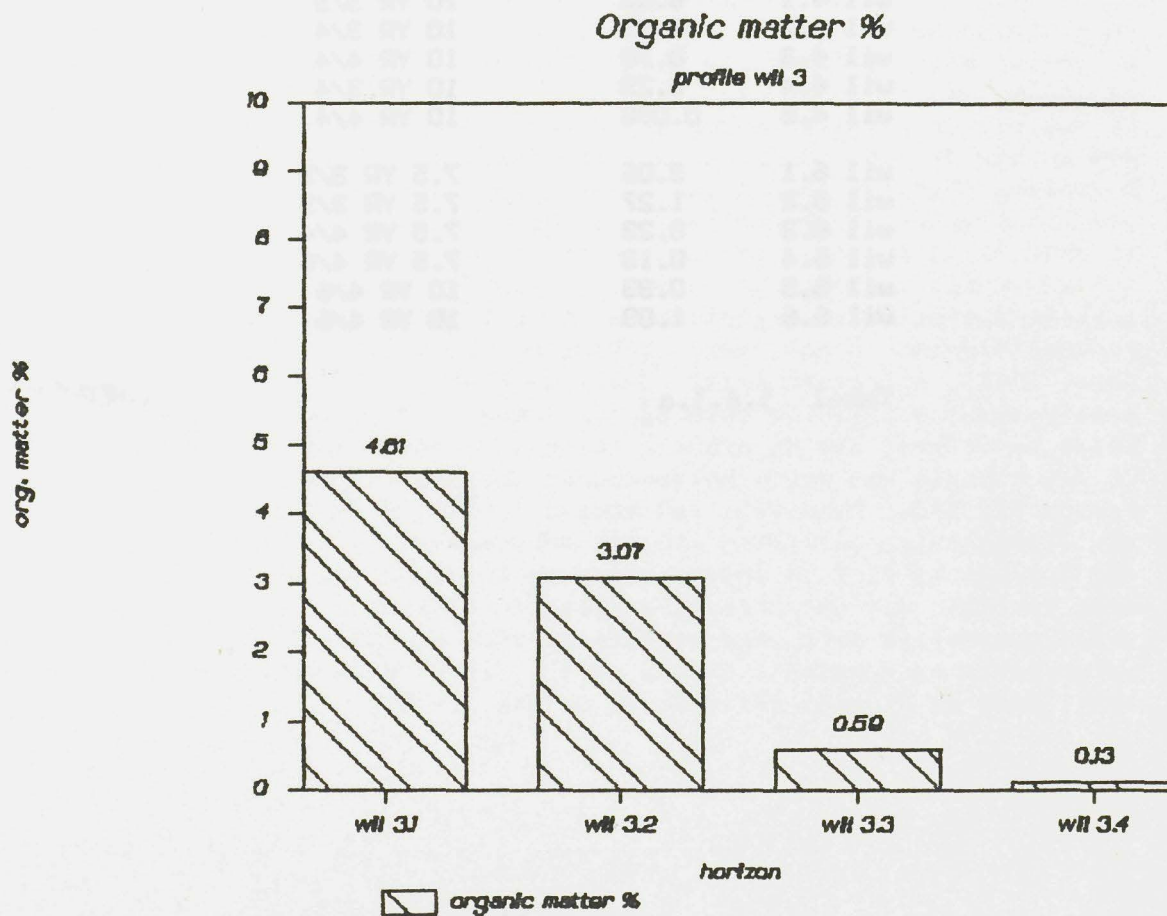
	Horizont org.stof %	Kleur
wil 2.1	2.66	10 YR 2/2
wil 2.2	2.41	10 YR 2/3
wil 2.3	1.59	10 YR 3/3
wil 2.4	0.1	10 YR 3/4
wil 3.1	4.61	10 YR 2/3
wil 3.2	3.07	10 YR 3/3
wil 3.3	0.59	10 YR 4/5
wil 3.4	0.13	10 YR 5/4
wil 4.1	6.02	10 YR 3/3
wil 4.2	1.93	10 YR 3/4
wil 4.3	0.78	10 YR 4/4
wil 4.4	0.23	10 YR 3/4
wil 4.5	0.098	10 YR 4/4
wil 6.1	3.06	7.5 YR 3/3
wil 6.2	1.27	7.5 YR 3/3
wil 6.3	0.23	7.5 YR 4/4
wil 6.4	0.13	7.5 YR 4/6
wil 6.5	0.33	10 YR 4/6
wil 6.6	1.08	10 YR 4/6

Tabel 3.4.3.a

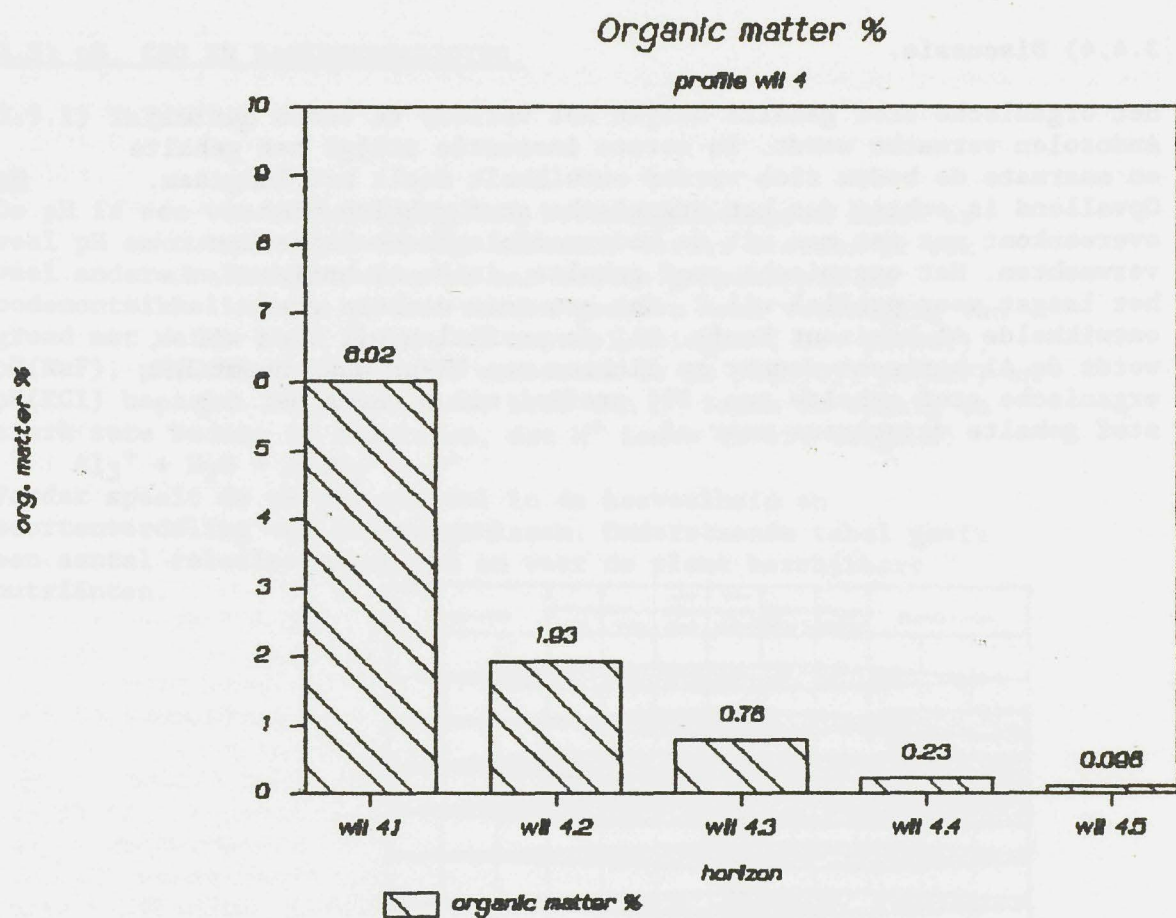
wearis w/5



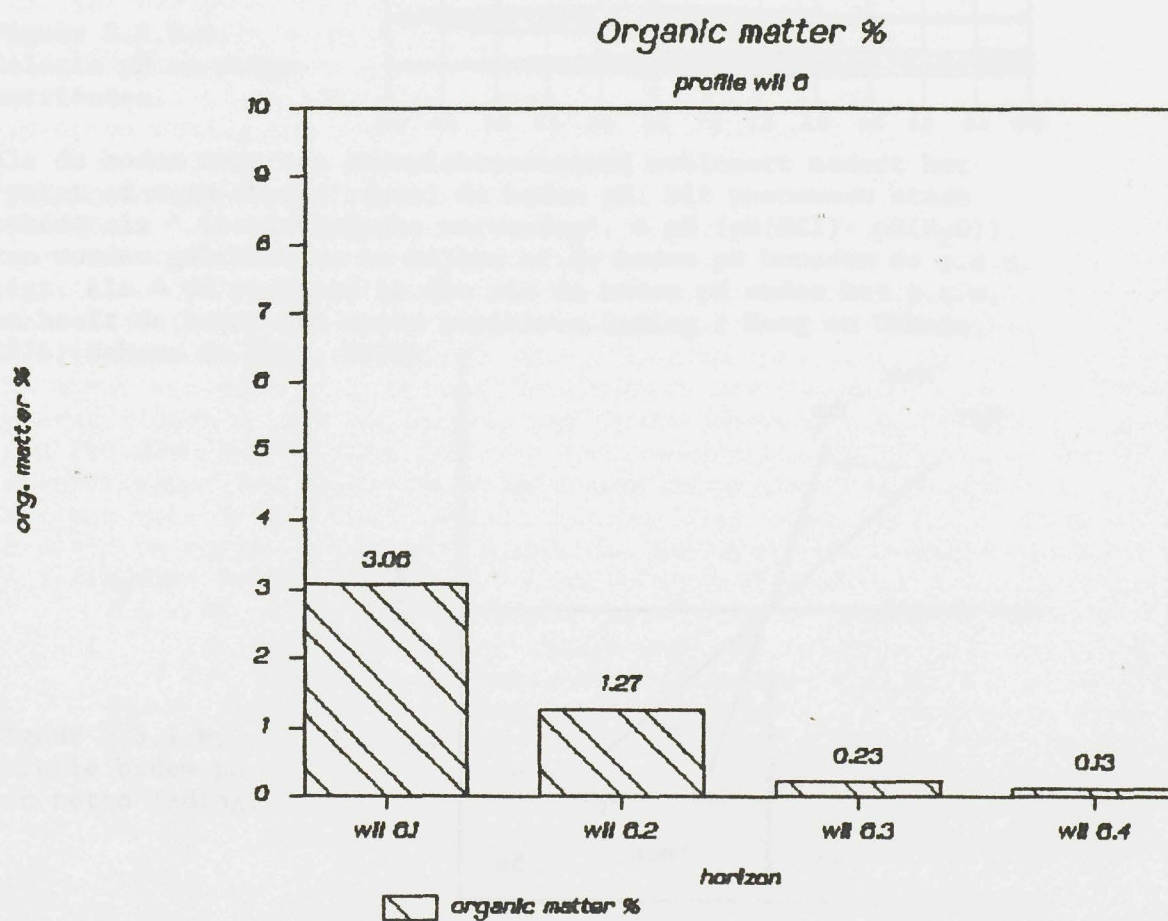
Figuur 3.4.3.a



Figuur 3.4.3.a



Figuur 3.4.3.c



Figuur 3.4.3.d

3.4.4) Discussie.

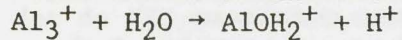
Het organische stof gehalte blijkt het verloop te tonen dat bij Andosolen verwacht wordt. In eerste instantie stijgt het gehalte en naarmate de bodem zich verder ontwikkelt daalt het langzaam. Opvallend is echter dat het organische stof gehalte niet overeenkomt met wat men uit de bodemmorfologische kenmerken zou verwachten. Het organische stof gehalte, in de Al horizont, is het laagst voor profiel wil 2, dat een zeer donkere goed ontwikkelde Al horizont heeft. Bij de profielen wil 3 en wil 4, wordt de Al horizont dunner en lichter van kleur maar neemt het organische stof gehalte toe. Bij profiel wil 6 neemt het org. stof gehalte vervolgens weer af.

3.5) pH, CEC EN BASENVERZADIGING.

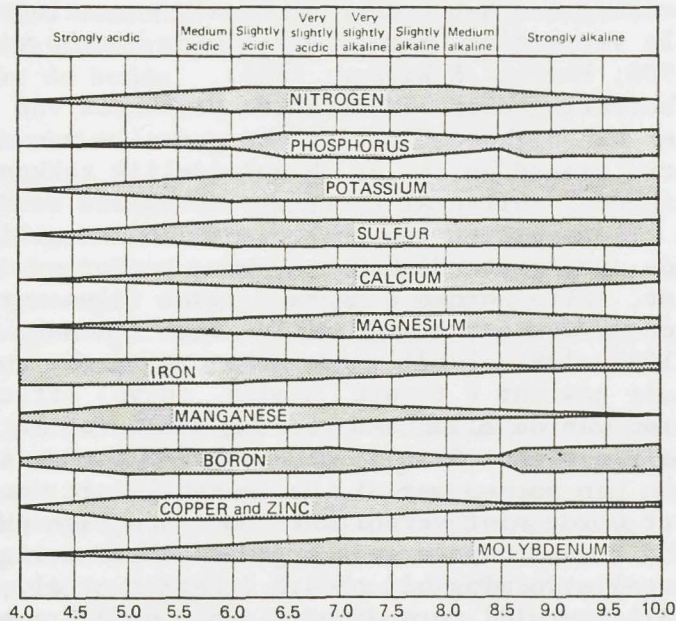
3.5.1) Inleiding

pH

De pH is een van de belangrijkste bodemeigenschappen omdat er veel pH en nutriënten relaties bestaan. Verder bestaan er ook veel andere relaties tussen pH met bodemeigenschappen en bodemontwikkeling. De pH kan worden gemeten door vermenging van grond met water (pH(H₂O)), of zoutoplossingen (bv. pH(KCl), pH(NaF), pH(CaCl₂)). Voor dit onderzoek is de pH(H₂O), pH(NaF) en pH(KCl) bepaald. De voornaamste bron van H⁺ ionen in weinig en sterk zure bodems is Aluminium, dat H⁺ ionen levert volgens:

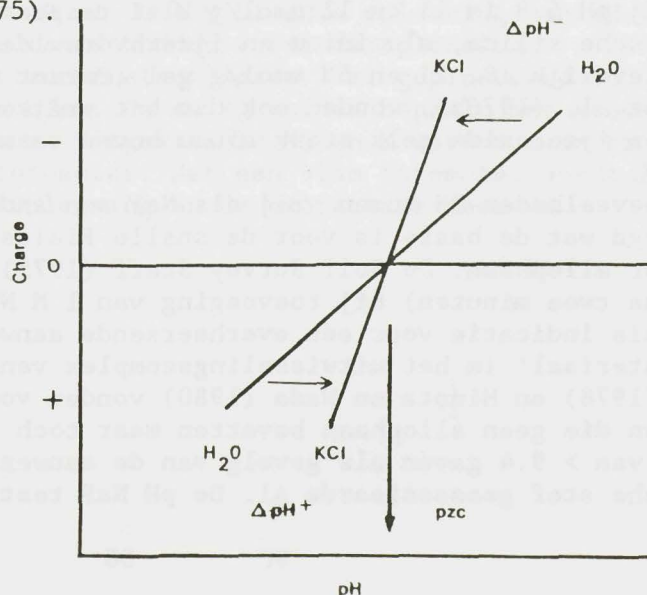


Verder speelt de pH ook een rol in de hoeveelheid en soortenverdeling van bodemorganismen. Onderstaande tabel geeft een aantal relaties tussen pH en voor de plant beschikbare nutriënten.



Figuur 3.5.1.a,
Relatie pH en enige
nutriënten.

Als de bodem naar een evenwichtstoestand evolueert nadert het 'point of zero charge' (pzc) de bodem pH. Dit fenomeen staat bekend als ' isoëlektrische verwerking'. ΔpH (pH(KCl)- pH(H₂O)), kan worden gebruikt om te kijken of de bodem pH beneden de p.z.c. ligt. Als ΔpH positief is dan zit de bodem pH onder het p.z.c. en heeft de bodem een netto positieve lading (Keng en Uehara, 1974; Uehara en Keng, 1975).



Figuur 3.5.1.b,
Relatie bodem pH
en netto lading.

Black en Warring (1979), wijzen er op dat als de Δ pH meer negatief is dan -1.5 er een erg hoge negatieve lading heerst en geen NO_3^- adsorptie waarschijnlijk is. Als de Δ pH de nul waarde nadert kan de aanwezige positieve lading wel NO_3^- adsorberen. Met het ouder worden van de bodem daalt de pH. De pH kan relatief hoog blijven zolang voldoende basen, met name Ca en Mg, aanwezig zijn om de carboxyl groepen van de organische zuren te neutraliseren. Hierdoor wordt complexvorming met Al en Fe tegengehouden. De voornaamste factoren die de pH in de bodem beïnvloeden zijn (1) het moedermateriaal, (2) vochtregime en (3) vegetatie.

Op basische as vormt zich makkelijk allophaan en imogoliet terwijl op zure as de vorming van Al/Fe- humus complexen overheerst. Met toenemende neerslag en sterkere uitspoeling daalt de ionen concentratie. De resulterende mineralogie is onzeker omdat naast de neerslag ook andere factoren zoals textuur en samenstelling van het moedermateriaal, verweringsstadium en eventuele verjonging door as deposities hierop van invloed zijn (Wada, 1980; Parfitt & Wilson, 1985).

Als de buffering door mineralen de productie van organische zuren niet meer kan bijhouden blijft een gedeelte van de zure groepen ongeneutraliseerd en zal de pH geleidelijk zakken. Onder deze omstandigheden zullen Al en Fe gecomplexeerd worden zodat minder of geen Al overblijft voor het neerslaan met silica. Onder voldoende zure omstandigheden kunnen, eerder gevormd allophaan en imogoliet, zelfs worden aangetast omdat fulvo zuren sterkere complexen vormen met Al dat silica zuur (Farmer, 1981). Inoue & Huang (1985, 1986, 1987) vonden dat organische zuren met een hoog moleculair gewicht (tannic, humine, fulvo) effectiever zijn in het storen van de allophaan vorming dan zuren met een laag moleculair gewicht. Er zijn aanwijzingen dat de eerste groep ook complexen kan vormen met Si. De instabiliteit van allophaan en imogoliet wordt niet veroorzaakt door een lage pH op zich. Bij afwezigheid van compexerende organische zuren ligt de optimale pH voor imogolietvorming bij pH 4.5 (Farmer et al., 1977, Wada, 1987), terwijl zure dispersie bij pH 3.5 goede imogoliet monsters geeft (Farmer et al., 1978). Farmer et al. (1978) toonde aan dat imogoliet en allophaan ook bij een hoge pH van 6.5 kunnen vormen.

De pH NaF test wordt gebruikt om de aanwezigheid van allophaan en andere amorfe bodemmateriële aan te tonen. De hoeveelheid OH^- die vrijkomt uit allophaan en imogoliet bij behandeling met 0.85 M NaF bij pH 6.8 is 11 en 12 mmol/g klei respectievelijk. Die uit synthetische silica, aluminium en ijzerhydroxide gels zijn respectievelijk 18, 21 en 55 mmol/g gel (Perrot et al., 1976a). Perrot et al. (1976b), vonden ook dat het vrijkomen van OH^- uit silica en ijzeroxide gels sterk afnam boven respectievelijk pH 7.6 en 9.

Grote hoeveelheden OH^- komen vrij als NaF aan andosols wordt toegevoegd wat de basis is voor de snelle Fields en Perrot (1966) test voor allophaan. De Soil Survey Staff (1975), nam de pH > 9.4 grens (na twee minuten) bij toevoeging van 1 M NaF (50 ml/g grond) als indicatie voor een overheersende aanwezigheid van 'amorf materiaal' in het uitwisselingscomplex van andosolen. Shoji en Ono (1978) en Minota en Wada (1980) vonden voorbeelden van andosolen die geen allophaan bevatten maar toch fluoride pH waarden van > 9.4 gaven als gevolg van de aanwezigheid van met organische stof geassocieerde Al. De pH NaF test is niet

specifiek voor allophaan en imogoliet maar kan gebruikt worden om de aanwezigheid van vrije Al-OH groepen in de bodem aan te tonen. Omdat het echter ook reageert met andere groepen dan actief Al (gibbsiet, carbonaten) is , bij het ICOMAND voorstel, de pH NaF test vervallen als criterium bij de classificatie.

CEC en basen verzadiging

De CEC is de kationenuitwisselings-capaciteit van een bodem. De basen verzadiging geeft de kationen die aan het uitwisselingscomplex zitten. Er bestaan verschillende methoden om de CEC en basenverzadiging te meten. Meestal gebeurt dit bij een vaste pH van 7 of 8.2. Voor gronden met variabele lading betekent dit dat de CEC overschat wordt. Bij de CEC bepaling voor dit onderzoek is de CEC bepaald bij een pH van 7. Bijgevormde lading wordt hierbij gecompenseerd door lithium. De som van de basen geeft de CEC bij de bodem pH. De som van de basen plus Lithium geeft de CEC bij pH 7. Het verschil tussen beiden geeft een nieuwe karakteristiek die inzicht geeft in de variabele ladingseigenschappen van de bodem.

3.5.2) Werkwijze en materialen.

pH

De pH van de grond wordt potentiometrisch bepaald in het supernatant van een 1:2.5 grond:vloeistof mengsel. Voor de pH(H₂O) wordt water toegevoegd, voor de pH(KCl) wordt een 1 molair KCl oplossing toegevoegd. Aan 20 gram grond wordt 50 ml vloeistof toegevoegd wat gedurende 2 uur wordt geschud. Daarna wordt de pH gemeten.

Om de aanwezigheid van actief aluminium in de bodem aan te tonen wordt de toename van de pH bepaald na toevoeging van een 1 molair NaF oplossing. De pH wordt twee minuten na toevoeging gemeten. de pH is ook extra na 3 minuten gemeten. Er wordt 50 ml oplossing toegevoegd aan 1 gram grond. Daarna wordt gedurende 1 minuut geroerd. De elektrode wordt vervolgens in de suspensie gehangen en er wordt nog een minuut doorgeroerd. Dan wordt de pH gemeten.

CEC en basenverzadiging

De CEC en baseverzadiging wordt bepaald door vervangen van geadsorbeerde cationen door lithium en chelatie van Ca en Mg. Hiertoe wordt (voor <25 %- >75 %), 1.00- 0.25 gram luchtdroog, gezeefd (< 2 mm) monster in een 15 ml centrifuge tube afgewogen. Hieraan wordt toegevoegd 10 ml 0.1 M Li EDTA oplossing van pH 7. Na 1 uur staan en 15 minuten schudden wordt de oplossing gecentrifugeerd. Van het supernatant wordt 1 ml gepipeteerd in een 100 ml volumetrische fles. Ca en Mg worden bepaald met atoom absorptie spectrofotometer. Uitgewisseld Na en K worden gemeten met een emissie spectrofotometer. Met een vlam fotometer wordt Li bepaald in de extractie oplossing en de extracties voor de bepaling van de CEC.

3.5.3) Resultaten.

horizont	pH H2O	pH KCl	pH NaF 2	pH NaF 3
wil 1.1	4.7	4.5	11.4	12.1
wil 1.2	5.7	4.8	11.5	12.4
wil 1.3	6	5.3	11.3	12.2
wil 1.4	5.43	5.58	10.89	11.12
wil 2.1	5.13	4.72	10.45	10.7
wil 2.2	4.99	4.79	10.66	10.98
wil 2.3	5.6	4.97	10.7	10.88
wil 2.4	6.33	5.46	9.03	9.15
wil 3.1	4.59	4.27	10.54	10.72
wil 3.2	5.05	4.62	11.17	11.35
wil 3.3	5.67	4.67	10.56	10.77
wil 3.4	5.8	4.27	9.06	9.26
wil 4.1	4.88	4.37	9.83	10.04
wil 4.2	4.88	4.48	10.5	10.78
wil 4.3	4.89	4.46	10.38	10.63
wil 4.4	5.33	4.25	10.1	10.29
wil 4.5	6.22	4.85	9.45	9.66
wil 5.1	5.1	4.1	9.8	10.7
wil 5.2	5.1	4.1	10	11.1
wil 5.3	5	4.1	10.4	11.3
wil 5.4	5	4.2	10.2	11.2
wil 6.1	3.74	3.87	8.58	8.82
wil 6.2	4.05	4.01	9.35	9.57
wil 6.3	4.58	4.13	9.47	9.72
wil 6.4	4.77	4.26	9.48	9.66
wil 6.5	4.83	3.91	9.5	9.66
wil 6.6	4.78	3.85	9.72	9.91

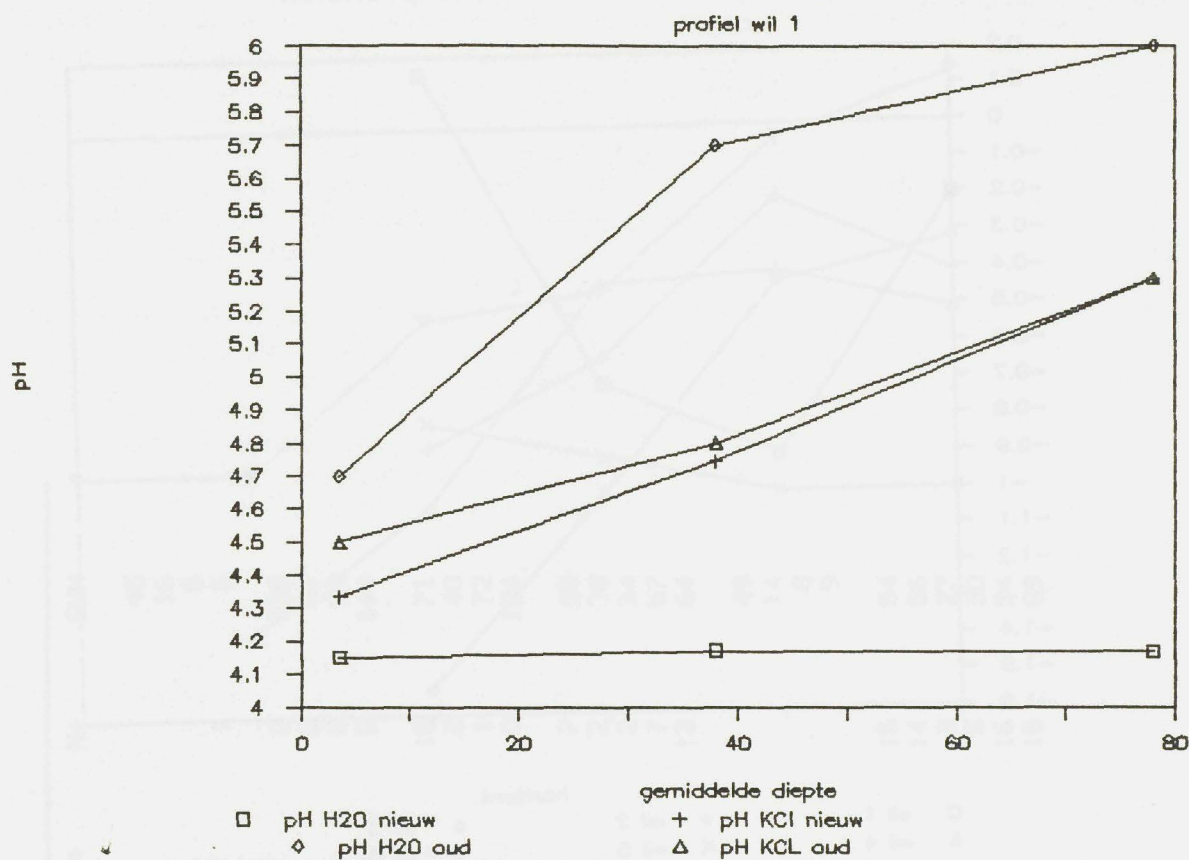
pH waarden opnieuw bepaald voor profielen wil 1 en wil 5

wil 1.1	4.15	4.332
wil 1.2	4.17	4.745
wil 1.3	4.167	5.3
wil 5.1	3.81	4.212
wil 5.2	3.507	4.144
wil 5.3	3.335	4.156
wil 5.4	3.328	4.166

Tabel

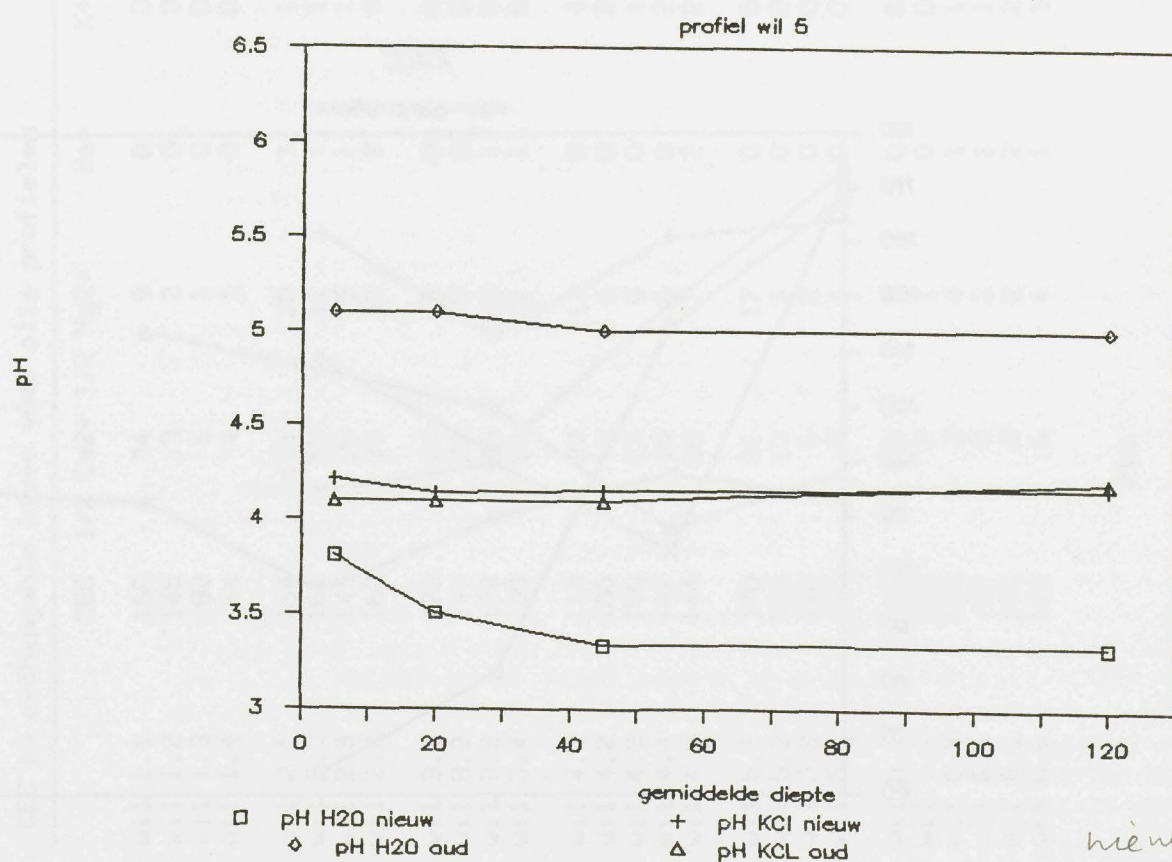
3.5.3.a

pH H₂O en KCl, bepaling na bewaring



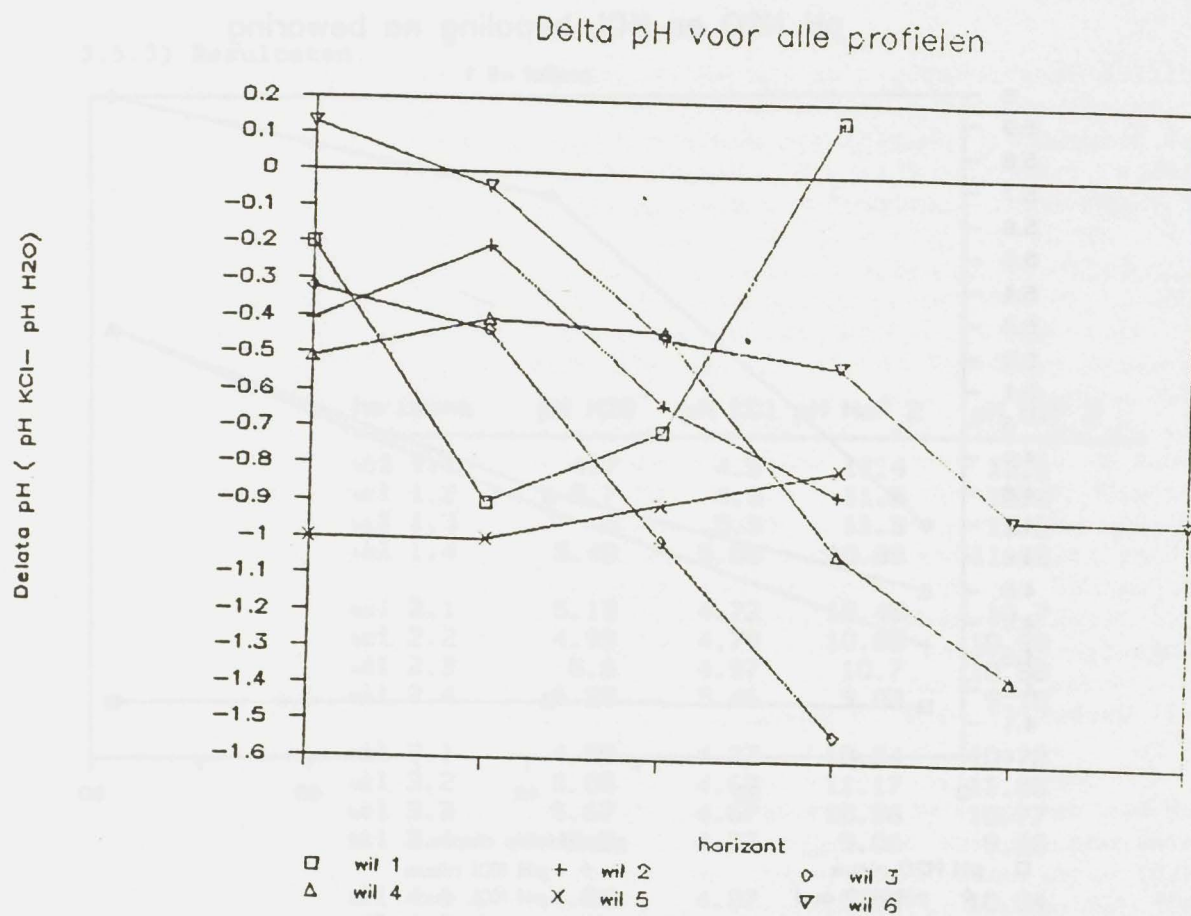
Figuur 3.5.3.A

pH H₂O en KCl, bepaling na bewaring

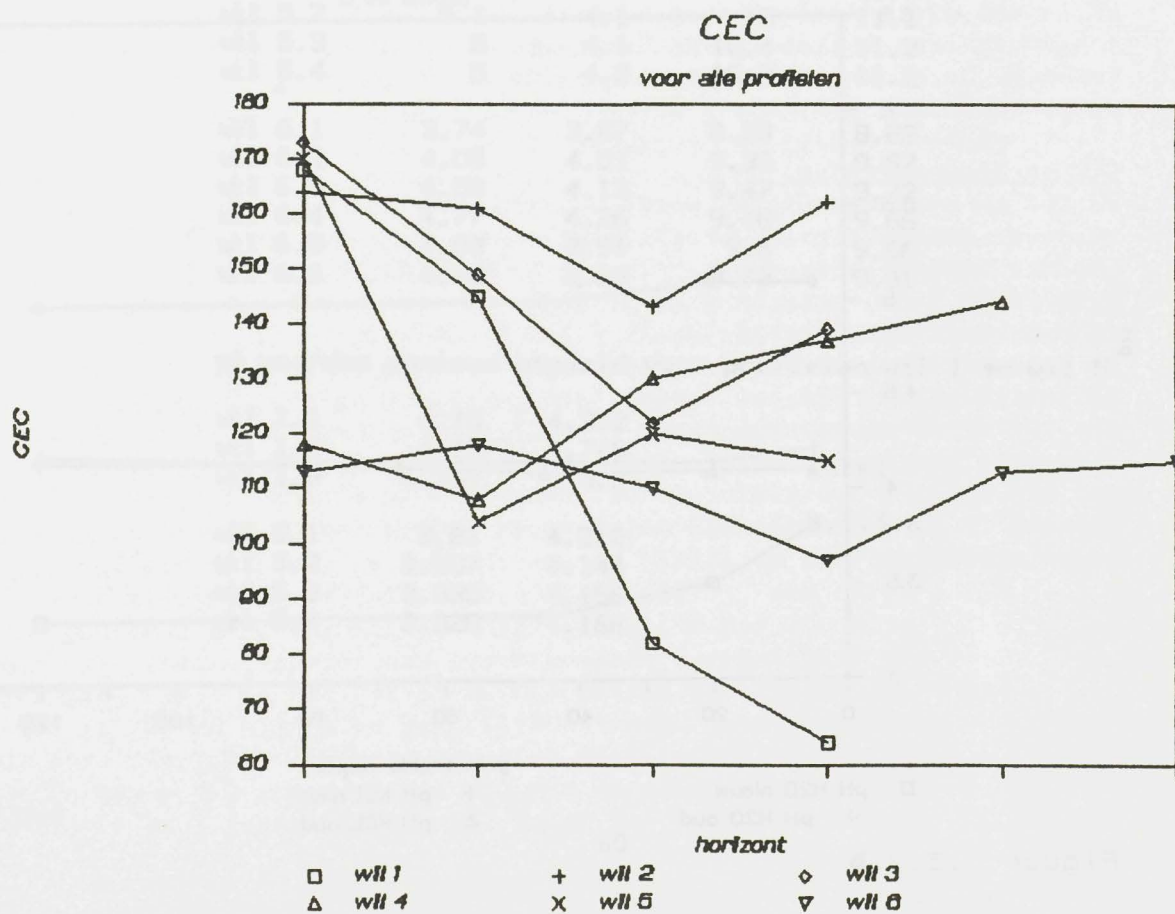


Figuur 3.5.3.b

nieuw = na
bewaring?



Figuur 3.5.3.C



Figuur 3.5.3.d

CEC en exchangeable bases voor alle profielen

	CEC	1/2 Ca ²⁺	1/2 Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	1/3 Al ⁺	H ⁺	SUM
wil 1.1	168	34	9	0	0			45
wil 1.2	145	13	2	0	0			16
wil 1.3	82	5	1	0	0			6
wil 1.4	64	4	1	0	0	0	1	6
wil 2.1	164	101	20	1	1	5	0	128
wil 2.2	161	59	11	1	1	5	0	77
wil 2.3	143	88	5	1	1	0	0	94
wil 2.4	162	91	35	9	9	0	0	144
wil 3.1	173	24	6	0	0	24	15	71
wil 3.2	149	23	5	0	0	9	2	40
wil 3.3	122	45	16	1	0	9	1	72
wil 3.4	139	91	31	1	0	1	0	124
wil 4.1	118	30	11	0	4	13	7	65
wil 4.2	108	16	6	0	2	12	2	38
wil 4.3	130	13	5	0	4	8	2	34
wil 4.4	137	18	6	3	2	21	7	57
wil 4.5	144	20	7	2	2	21	13	64
wil 5.1	170	31	17	0	0			49
wil 5.2	104	10	3	0	0			14
wil 5.3	120	6	2	0	0			8
wil 5.4	115	7	1	0	0			9
wil 6.1	113	8	5	0	0	26	15	54
wil 6.2	118	2	1	0	0	38	14	56
wil 6.3	110	2	4	1	1	17	3	27
wil 6.4	97	0	2	1	1	21	5	30
wil 6.5	113	2	2	2	2	31	16	54
wil 6.6	115	6	4	1	1	42	15	69

Tabel

3.3.3.b

3.5.4) Discussie.

De pH daalt naarmate het profiel ouder is. Dit geldt zowel voor de pH H_2O als pH KCl. Binnen het profiel stijgt de pH met de diepte. Opvallend is dat het verschil tussen pH H_2O en pH KCl toeneemt met de diepte. Dit is weergegeven in figuur 3.5.3.c. Voor twee horizonten is de pH KCl groter dan de pH H_2O . Dit zou wijzen op een netto positieve lading. Vreemd genoeg zijn dit de horizonten wil 6.1 en wil 1.4, de twee horizonten die wat betreft verweringsstadium het verst uit elkaar liggen.

Voor wil 1 en wil 5 zijn de pH waardes gemeten bij de monsternamen in Costa Rica, 1987. Ter controle zijn ze hier opnieuw gemeten. De pH blijkt ingrijpend veranderd te zijn als gevolg van bewaring. Figuren 3.5.3.a-b geven de pH H_2O en pH KCl waarden van de monsters voor en na bewaring. De pH KCl lijkt voor geen enkel monster sterk veranderd te zijn maar de pH H_2O waarden zijn in sommige gevallen bijna twee pH eenheden gedaald. De reden hiervoor is niet duidelijk.

De pH NaF waarden geven een verloop zoals je dat in een chronosequentie van Andisolen mag verwachten. De waarden zijn zeer hoog voor het jongste profiel en nemen af naarmate het profiel ouder is. Opvallend is dat ook het oudste profiel (met uitzondering van de oppervlakte horizont), nog boven de 9.4 grens zit die in 'Soil Taxonomy' wordt gebruikt bij de classificatie van Andosolen.

In tabel 3.5.3.b zijn de CEC en de uitwisselbare basen gegeven. De CEC is bepaald bij pH 7. De som van de kationen geeft de CEC bij bodem pH. De chronosequentie volgend, van jong naar oud, blijft de CEC de eerste profielen vrij constant en daalt dan met het ouder worden van het profiel. Dit is weergegeven in figuur 3.5.3.d. Profiel wil 5 geeft echter weer een hoge CEC in de A horizont. Bij de bespreking van de pH is al opgemerkt dat dit monster een andere bewaringstijd achter de rug heeft en analyses hiervan met de nodige voorzichtigheid moeten worden bekeken. Hetzelfde geldt echter ook voor Wil 1, dat op het eerste gezicht geen afwijkende CEC geeft, hoewel de CEC hier snel daalt met de diepte. Wel hebben beide profielen een groot verschil tussen CEC en som van de basen. Vergeleken met de overige profielen is de CEC voor deze twee profielen relatief hoog, terwijl de kationensom relatief laag is. Bij alle profielen daalt de CEC dieper in het profiel. Voor enkele profielen is de CEC en som van de kationen iets hoger in de C horizont. Opvallend is dat vooral in Wil 2 en wil 3 de som van de kationen hier sterk toeneemt. Opgemerkt wordt dat deze beide horizonten slecht ontwaterd zijn en gley verschijnselen vertonen. Na en K spelen nauwelijks een rol in de basen bezetting. Het complex wordt overheerst door Ca en Mg. Met het ouder worden van het profiel verdwijnen deze beide cationen en gaan Al en H de dominerende ionen aan het uitwisselings complex vormen. Ondanks de redelijk hoge org. stof gehalte en de belangerijke rol van org. stof in de vorming van de CEC blijkt geen overeenkomst te bestaan tussen org. stof gehalte en CEC. Uitzondering hierop vormen juist de profielen wil 1 en wil 5. Eerder is opgemerkt dat de pH H_2O daling, als gevolg van bewaring, mogelijk moet worden toegeschreven aan kristallisatie van de amorfe fractie. Het zou kunnen dat voor deze monsters de CEC daarom sterker door de organische stof fractie wordt bepaald

terwijl in de overige monsters de amorfe minerale fractie nog een grote rol speelt. De CEC in de profielen wil 1 en wil 5 is vooral laag in de ondergrond. In de bovengrond is de CEC in dezelfde orde van grootte als voor de overige profielen (zelfs iets hoger). Dit kan erop duiden dat de organische stof fractie, in de bovengrond, en de minerale amorfe fractie, in de ondergrond, wat betreft de CEC vorming, complementair zijn.



1. Decompositie complexen $\rightarrow Al^{3+}$
2. Bacterial activity?
3. Crystallization?
4. Drying \rightarrow buffering reduced (CEC reduced)

Figure 2.5.1. soige kristalvlekken in een 2-dimensionale ruimte.

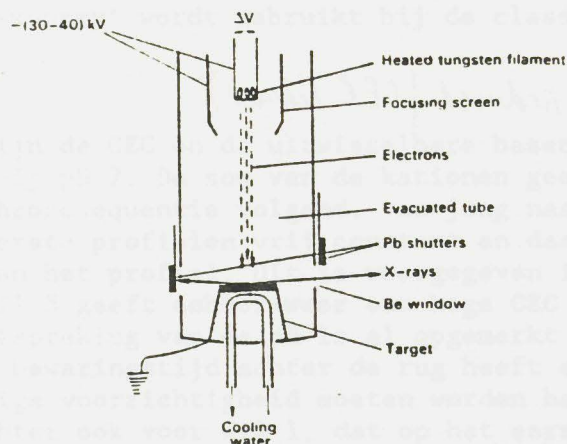
3.6) X- RAY DIFFRACTIE EN FLUORESCENTIE

3.6.1) Inleiding

X-ray diffractie

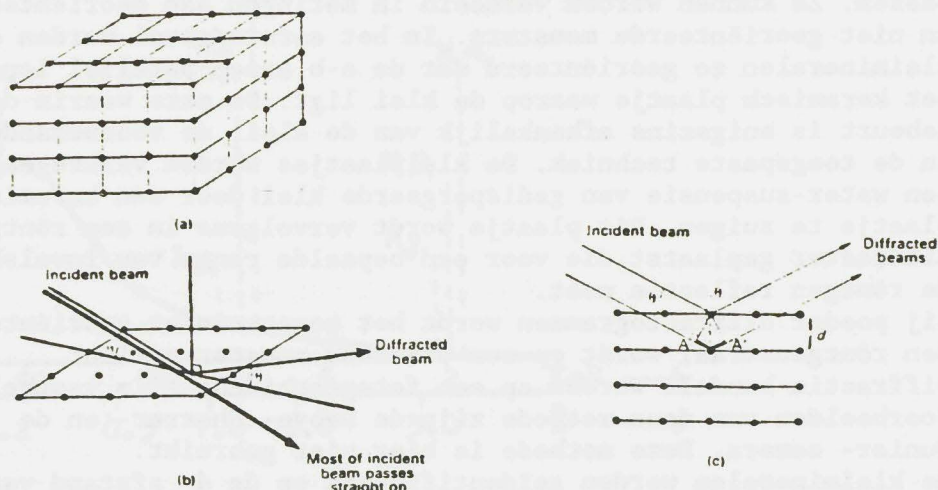
X- ray diffractie is een belangrijke methode voor de analyse van mineralen en kleimineralen. Er zijn verschillende methoden waarop röntgen diffractie kan worden uitgevoerd.

Röntgenstralen zijn, net als gewoon licht, een vorm van elektromagnetische straling. Ze verschillen van zichtbaar licht door hun veel kleinere golflengte, welke in de orde van 1 \AA ligt. Dat betekent dat ze een relatieve hoge energie vorm van straling vormen. De hoogste energie röntgenstralen (hoge frequentie, lage golflengte) worden verkregen door verplaatsing van elektronen uit de binnenste schil (of K schil) van de uitgangs atomen. Om de elektronen in de atomen te verplaatsen worden ze gebombardeerd met elektronen die worden opgewekt met een zogenaamd 'tungsten' element. Dit wordt verhit en elektronen worden gericht op het uitgangselement. Koper en Cobalt zijn hiervoor de meest gebruikte elementen.



Figuur 3.6.1, Schematisch overzicht van röntgenbuis.

Röntgenstralen interacteren, net als zichtbaar licht, met de elektronen wolken van atomen. Omdat röntgenstralen een veel kortere golflengte hebben kunnen de stralen, die van aanliggende atomen in het kristal terugketsen, met elkaar gaan interfereren en worden diffractie patronen zichtbaar. Dit diffractie patroon zegt veel over de structuur van het kristal.



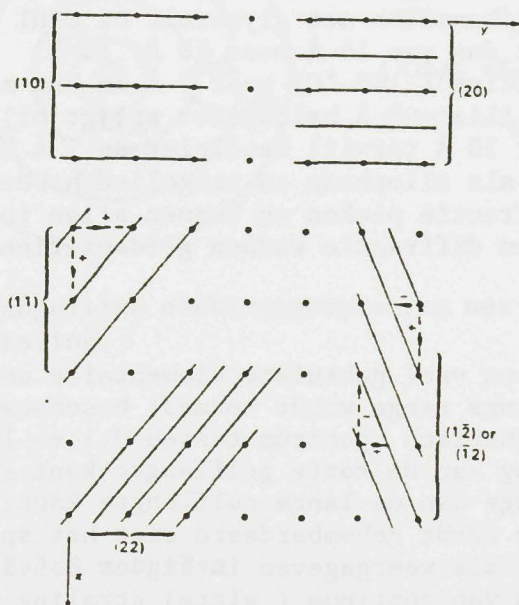
Figuur 3.6.2, ontstaan van diffractie in kristal.

Als een bundel röntgenstralen een serie elektronen raakt (zie fig. 3.6.2), dan verspreidt elk atoom een deel van de straling in alle richtingen. Over het algemeen zijn deze stralen niet met elkaar in fase. Onder een bepaalde invalshoek zijn de weerkaatste stralen wel met elkaar in fase. Ze versterken elkaar en zijn meetbaar. Deze hoek, die een functie is van de golflengte en de afstand tussen de lagen, wordt gevonden uit de wet van Bragg:

$$2 d \sin\theta = n \lambda.$$

met d = afstand tussen kristalvlakken, λ = golflengte, n = constante.

Binnen een kristal zijn verschillende kristalvlakken te onderscheiden waarop diffractie kan ontstaan.



Figuur 3.6.3, enige kristalvlakken in een 2- dimensionale ruimte.

Er bestaan verschillende methoden om röntgen diffractie toe te passen. Ze kunnen worden verdeeld in metingen aan georiënteerde en niet georiënteerde monsters. In het eerste geval worden de kleimineralen zo georiënteerd dat de a-b assen parallel lopen aan het keramisch plaatje waarop de klei ligt. De mate waarin dit gebeurt is enigszins afhankelijk van de klei, de voorbehandeling en de toegepaste techniek. De kleiplaatjes worden verkregen door een water-suspensie van gedispergeerde klei door een keramisch plaatje te zuigen. Dit plaatje wordt vervolgens in een röntgen diffractor geplaatst die voor een bepaalde range van invalshoeken de röntgen reflectie meet.

Bij poeder diffractogrammen wordt het monster niet georiënteerd. Een röntgenstraal wordt op een draaiend monster gericht.

Diffractie bundels worden op een fotografische film vastgelegd.

Voorbeelden van deze methode zijn de Debye- Sherrer- en de Gunier- camera. Deze methode is hier niet gebruikt.

De kleimineralen worden geïdentificeerd op de d- afstand van de basisvlakken (d001- waarden).

Mineral	Basisreflex	Mg-gesättigt Zim.-temp.	Mg-gesättigt Zim.-temp. + Glyzerin	K-gesättigt Zim.-temp.	K-gesättigt 560 °C
Illit	d ₀₀₁	10	10	10	10
Smectit geringer Ladung	d ₀₀₁	14	18	12	10
Vermiculit	d ₀₀₂	14	14od. 18	10	10
Chlorit, primär	d ₀₀₁	14	14	14	14*
Chlorit, primär	d ₀₀₂	7	7	7	7**
Kaolinit	d ₀₀₁	7	7	7	***

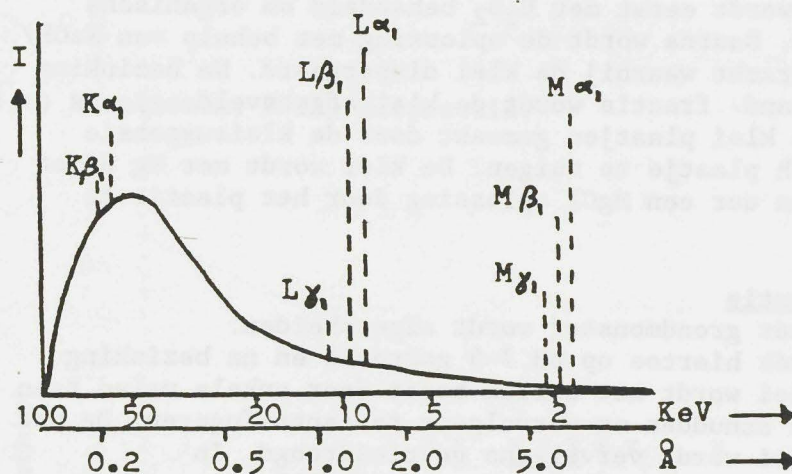
* verstärkt ** geschwächt *** Kaolinit zerstört

Tabel 3.6.4, d waarden voor belangrijkste kleimineraal groepen.

Omdat de afstand tussen de basis vlakken van kleimineralen variabel is kunnen de kleimineralen verder worden onderscheiden met behulp van verschillende behandelings methodes. Niet elk kleimineraal reageert hierop hetzelfde. Zo kan montmorilloniet worden onderscheiden van vermiculiet en chloriet door, met Mg bezette kleiplaatjes, te behandelen met glycerol. De d₀₀₁ waarde van montmorilloniet stijgt dan van 14 Å naar 18 Å. 10 Å halloysiet zakt bij verhitting (105 °C) naar 7 Å en kan zo worden onderscheiden van illiet. 7 Å halloysiet stijgt bij formamide behandeling naar 10 Å terwijl kaolinit op 7 Å blijft. Korte range kleimineralen als allophaan en imogoliet hebben slechts zwakke, brede diffractie pieken en kunnen allen in pure vorm met behulp van röntgen diffractie worden geïdentificeerd.

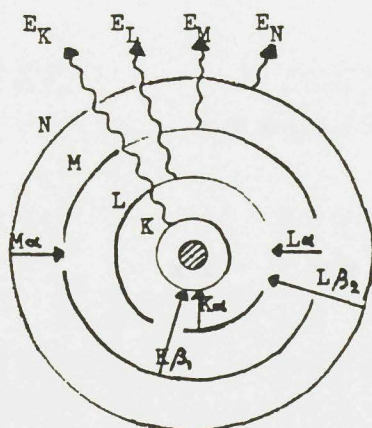
Röntgen fluorescentie

Röntgen fluorescentie is een veel gebruikte elementaire analyse methode. De röntgen stralings range wordt normaal beschouwd als dat deel in het elektromagnetisch spectrum tussen 0.1 en 100 Å, begrensd door de Y straling aan de korte golflengte kant en de vacuum ultra- violette range aan de lange golflengte kant. Wanneer een element met elektronen wordt gebombardeerd ziet het spectrum in de röntgen range er uit als weergegeven in figuur 3.6.5. Het bestaat uit een brede band van continue (witte) straling waar bovenop discrete golflengten van variërende intensiteit aanwezig zijn die de gemeten elementen representeren.



Figuur 3.6.5, Intensiteit distributie van een 'Tungsten' anode röntgen buis bij 100 kV.

Wanneer röntgenstraling het oppervlak van het monster bereikt worden elektronen van het doel element uit hun orbit gestoten. Daarna herstellen de elektronen uit de elektronenwolk hun oude positie. Hierbij springen ze naar open posities die zijn ontstaan in , meer naar binnen gelegen, elektronenschillen. De schillen hebben verschillende enegieniveau's en bij een elektronensprong komt straling van een bepaalde golflengte vrij die dit energieverschil representeert. In onderstaande figuur zijn de schillen van een element en mogelijke elektronensprongen weergegeven.



Transitions giving X-rays

$$(E)K\alpha = E_K - E_L$$

$$(E)K\beta = E_K - E_M$$

$$(E)L\alpha = E_L - E_M$$

$$(E)L\beta = E_L - E_N$$

$$(E)M\alpha = E_M - E_N$$

Figuur 3.6.6, mogelijke elektronensprongen met daarbij vrijkomende straling.

3.6.2) Werkwijze en methoden.

Röntgen diffractie

Kleiplateetjes zijn gemaakt als voorgeschreven door ISRIC- analyse methoden. Er is alleen gewerkt met georiënteerde kleipreparaten.

Het grondmonster wordt eerst met H_2O_2 behandeld om organische stof af te breken. Daarna wordt de oplossing met behulp van $NaOH/HCl$ op een pH gebracht waarbij de klei dispergeerd. Na bezinking van de silt- en zand- fractie wordt de klei afgeheveld.

Vervolgens worden klei plaatjes gemaakt door de kleisuspensie door een keramisch plaatje te zuigen. De klei wordt met Mg bezet door gedurende een uur een $MgCl$ oplossing door het plaatje te laten lopen.

Röntgen fluorescentie

Kleifractie van het grondmonster wordt afgescheiden.

Kleisuspensie wordt hiertoe op pH 7-8 gebracht en na bezinking afgeheveld. De klei wordt met barium bezet door enkele malen $BaAc$ toe te voegen; te schudden en vervolgens te centrifugeren. De met barium bezette klei wordt vervolgens gevriesdroogd. In porceleinen kopjes wordt de klei gedroogd bij $110\text{ }^{\circ}C$ en gewogen. vervolgens wordt de klei gedroogd bij $900\text{ }^{\circ}C$ en opnieuw gewogen. Van het monster wordt 600 mg gevoegd bij 2400 mg $Li_2B_4O_7$. Dit mengsel wordt gesmolten in een platina bakje bij $1200\text{ }^{\circ}C$. Met een X-ray fluorescentie spectrometer worden vervolgens de elementen bepaald.

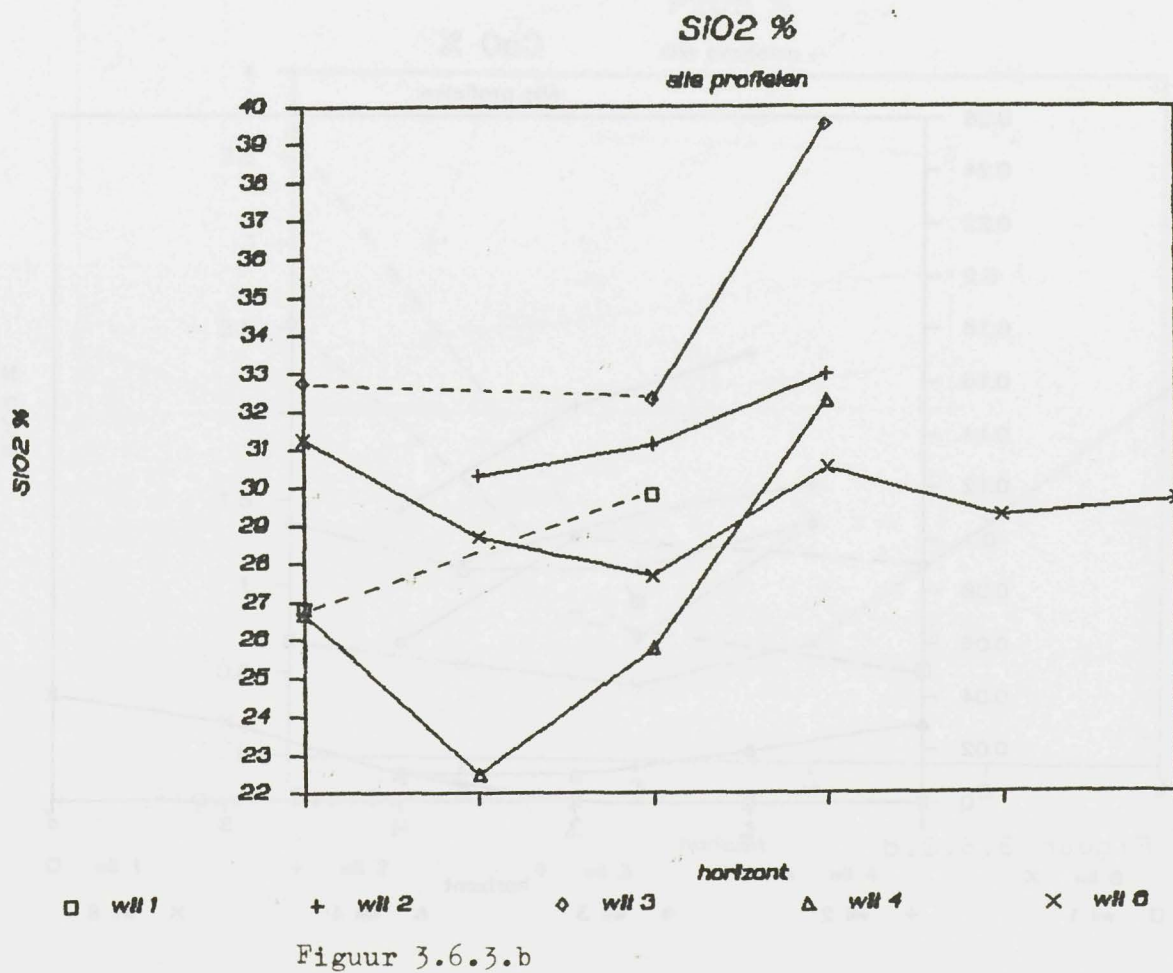
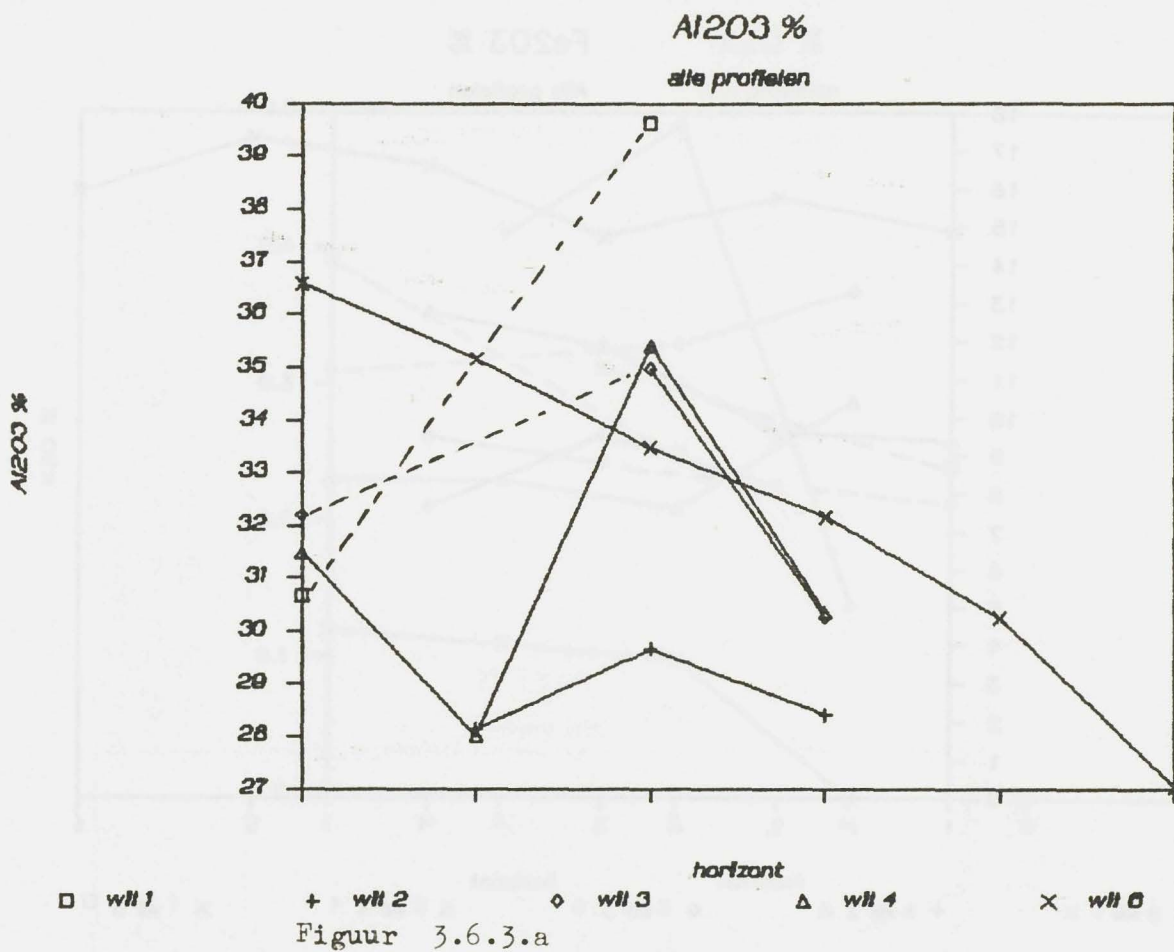
Mineralogische samenstelling van de kleifractie bepaald d.m.v. X-ray diffractie

horizont	smectiet	vermicul	chloriet	kaolin	illiet	halo 7	halo 10	gibbsiet	goethiet
wil 1.1						x		x	
wil 1.2						x	x	x	
wil 1.3						x	x		
wil 1.4						x	x		
wil 2.1				x		x		x	
wil 2.2				x	x	x		x	
wil 2.3					x		xx		
wil 2.4					x		xx		
wil 3.1				x		x	x	xx	
wil 3.2				x		x		xx	
wil 3.3				x	xx	xx		xx	x
wil 3.4	x			x	x	xx			x
wil 4.1				x		x		xxx	xx
wil 4.2	x			x	x	x		xxx	xx
wil 4.3				x	xx	xx		xxx	xx
wil 4.4				x	xx	xx		xx	x
wil 4.5				x	xx	xx			x
wil 5.1				x				xxx	
wil 5.2				x				xxx	x
wil 5.3				x			x	xxx	
wil 5.4				x			x	xxx	
wil 6.1		x		xxx		x		xxxx	xx
wil 6.2		x		xxx		x		xxxx	xx
wil 6.3		x		xx		xx		xxxx	xx
wil 6.4				x	x	xxx		xx	xx
wil 6.5				x	x	xxx	x	xx	xx
wil 6.6									

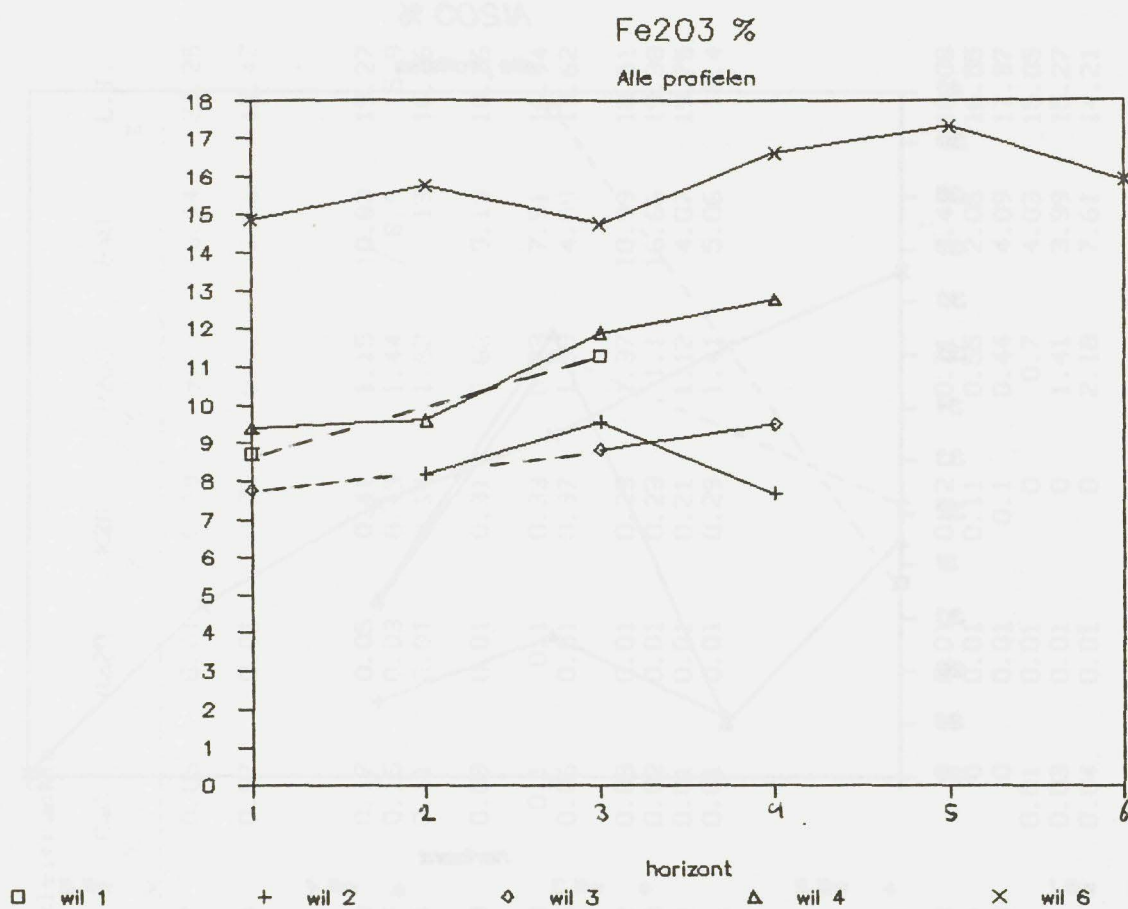
Tabel 3.6.3.a

Elementen analyse d.m.v. X-ray fluorescentie van de kleifractie

		SiO2 %	TiO2 %	Al2O3 %	Fe2O3 %	MnO %	MgO %	CaO %	Na2O %	K2O %	P2O5 %	BaO %	L.I. %
wil 1.1		26.83	0.97	30.67	8.71	0.08	0.37	0.05	0.01	0.39	3.63	5.14	23.25
wil 1.2													
wil 1.3		29.77	1.96	39.63	11.28	0.05	0.4	0.07	0.01	0.25	0.92	2.55	12.47
wil 1.4													
wil 2.1													
wil 2.2		30.29	0.98	28.15	8.19	0.14	0.68	0.17	0.05	0.41	1.15	10.83	19.27
wil 2.3		31.09	0.94	29.66	9.55	0.19	0.85	0.15	0.03	0.49	1.44	8.9	15.9
wil 2.4		32.95	1	28.41	7.66	0.09	0.24	0.11	0.01	0.14	1.62	13	16.36
wil 3.1		32.76	0.99	32.2	7.75	0.16	0.8	0.09	0.01	0.31	2.62	9.19	18.76
wil 3.2													
wil 3.3		32.28	0.95	34.98	8.8	0.09	0.58	0.1	0.1	0.33	0.73	7.91	16.94
wil 3.4		39.5	1.18	30.28	9.49	0.11	0.55	0.06	0.01	0.37	1.39	4.09	13.62
wil 4.1		26.68	1.38	31.48	9.4	0.14	0.2	0.03	0.01	0.23	1.37	10.99	18.51
wil 4.2		22.49	1.65	28.02	9.59	0.13	0.18	0.02	0.01	0.23	1.1	16.66	19.38
wil 4.3		25.75	1.43	35.42	11.88	0.12	0.14	0.01	0.01	0.21	1.12	4.07	19.75
wil 4.4		32.26	1.68	30.36	12.78	0.15	0.11	0.01	0.01	0.29	1.41	5.06	15.4
wil 4.5													
wil 5.1													
wil 5.2													
wil 5.3													
wil 5.4													
wil 6.1		31.25	1.75	36.58	14.82	0.04	0.03	0	0.01	0.12	0.71	3.41	16.08
wil 6.2		28.68	1.87	35.18	15.75	0.04	0.04	0	0.01	0.11	0.55	2.05	16.05
wil 6.3		27.66	1.77	33.47	14.76	0.03	0.03	0	0.01	0.1	0.44	4.09	17.37
wil 6.4		30.5	1.79	32.16	16.62	0.06	0.01	0.01	0.01	0	0.7	4.03	15.05
wil 6.5		29.24	1.82	30.24	17.31	0.38	0.01	0.03	0.01	0	1.41	3.99	15.27
wil 6.6		29.66	1.59	27.05	15.9	0.39	0.01	0.04	0.01	0	2.18	7.61	14.21

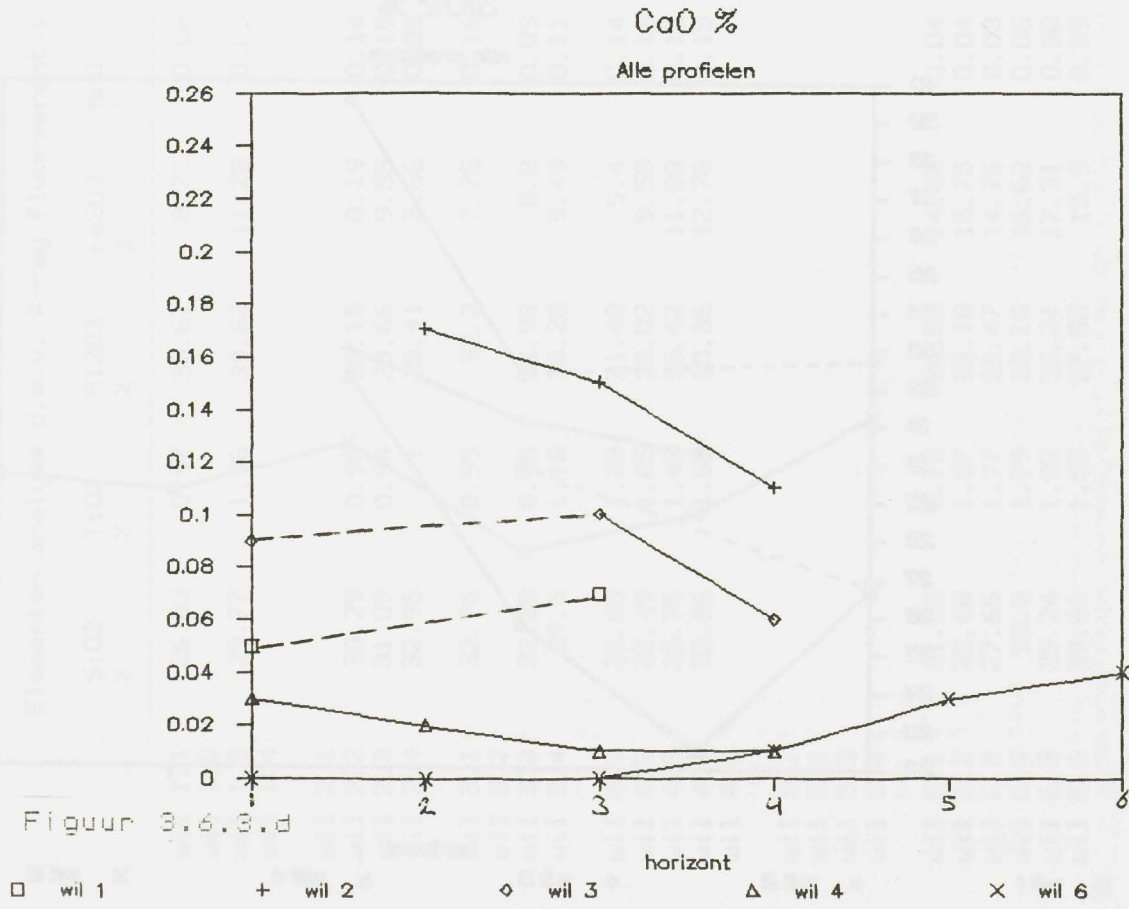


Fe₂O₃ %

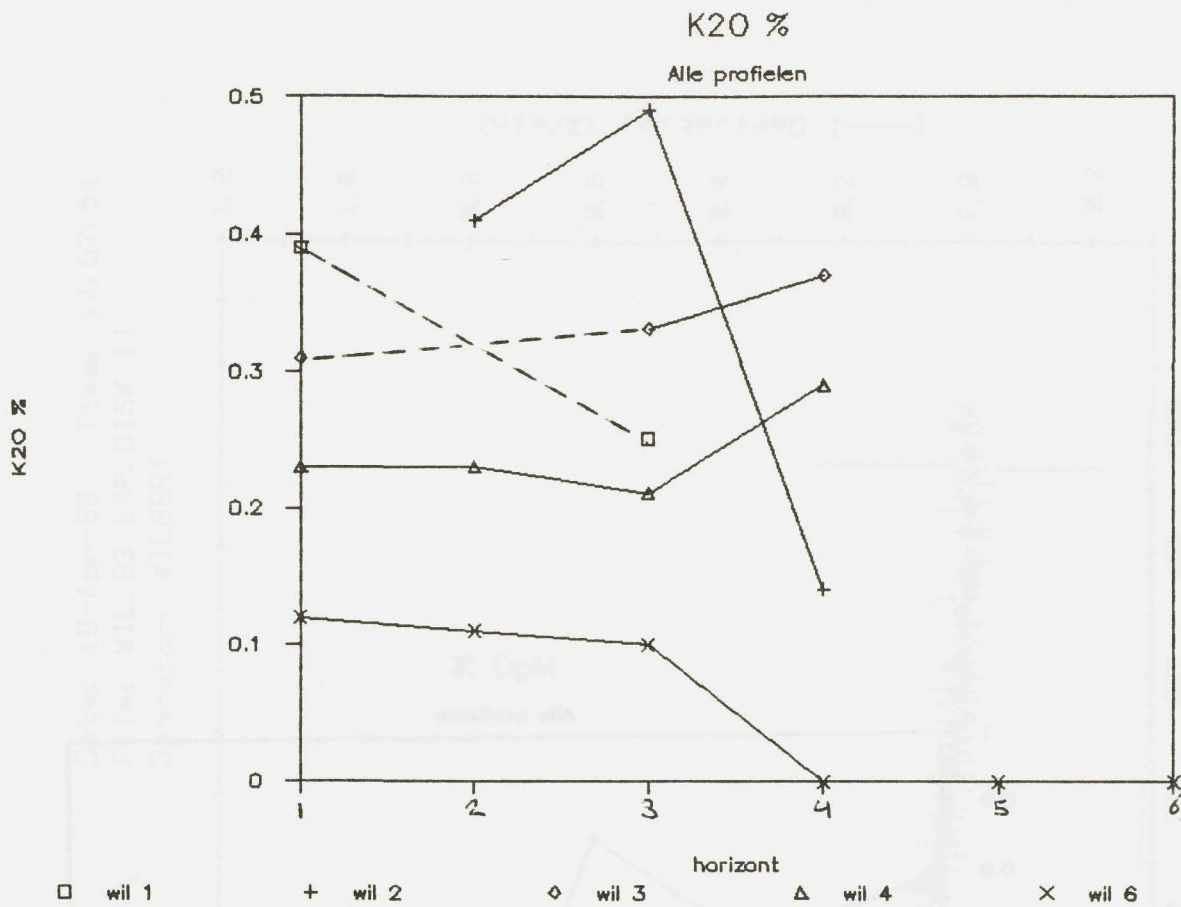


Figuur 3.6.3.c

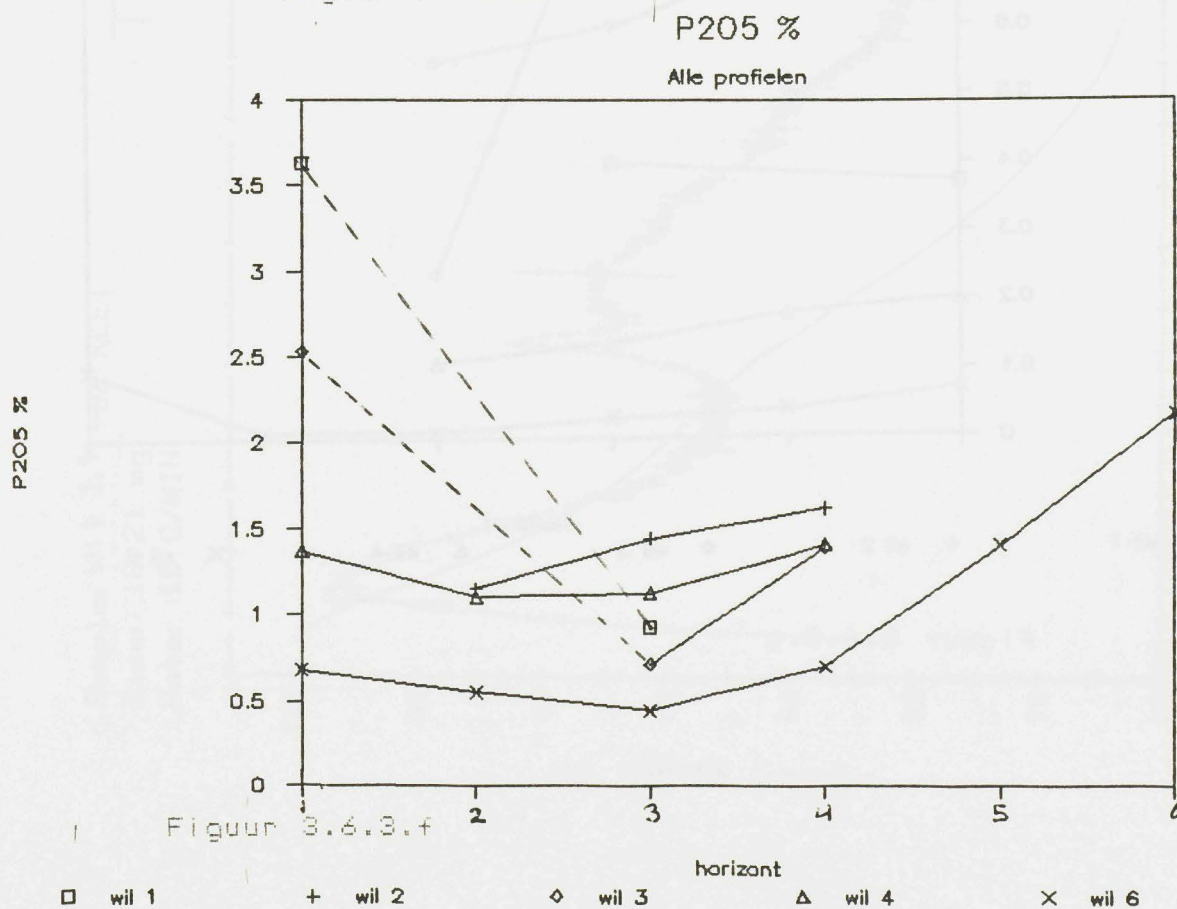
CaO %



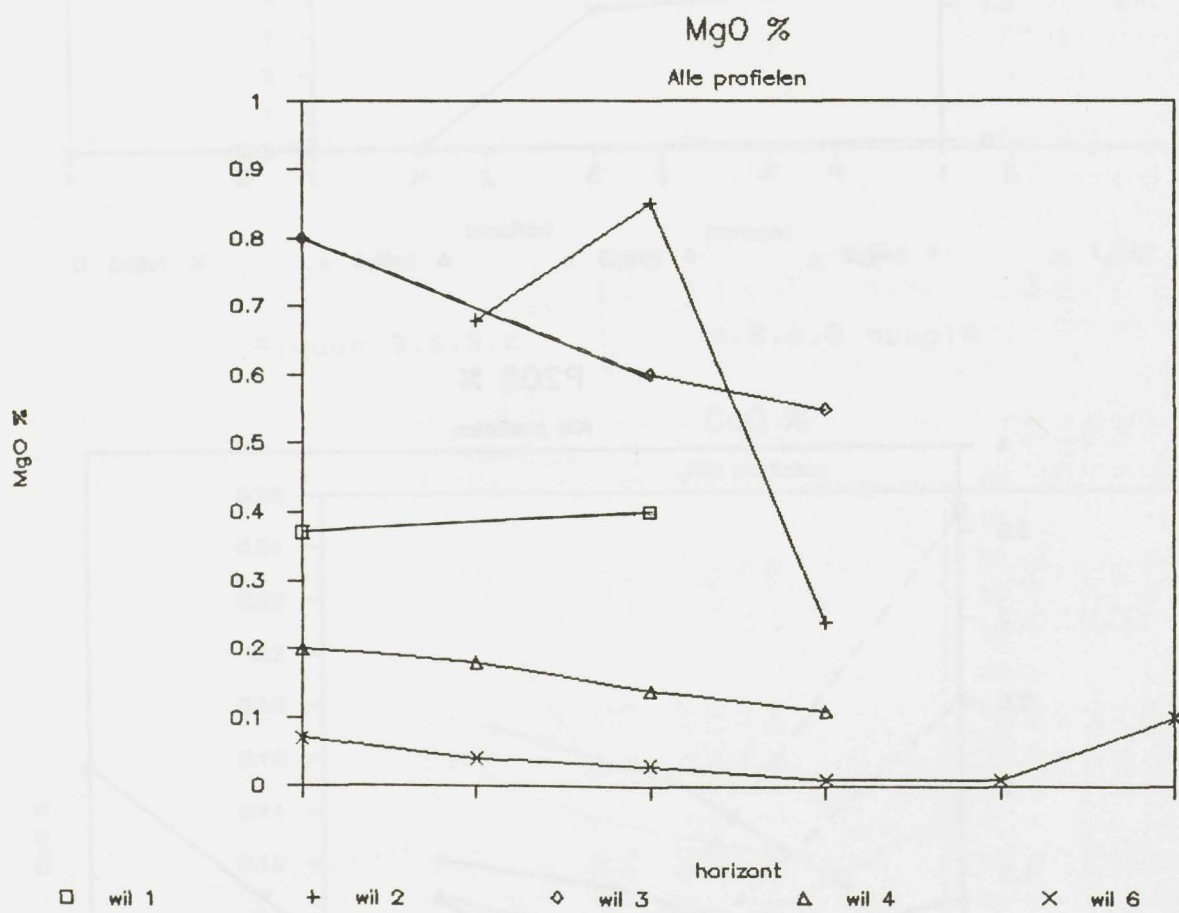
Figuur 3.6.3.d



Figuur 3.6.3.e



Figuur 3.6.3.f

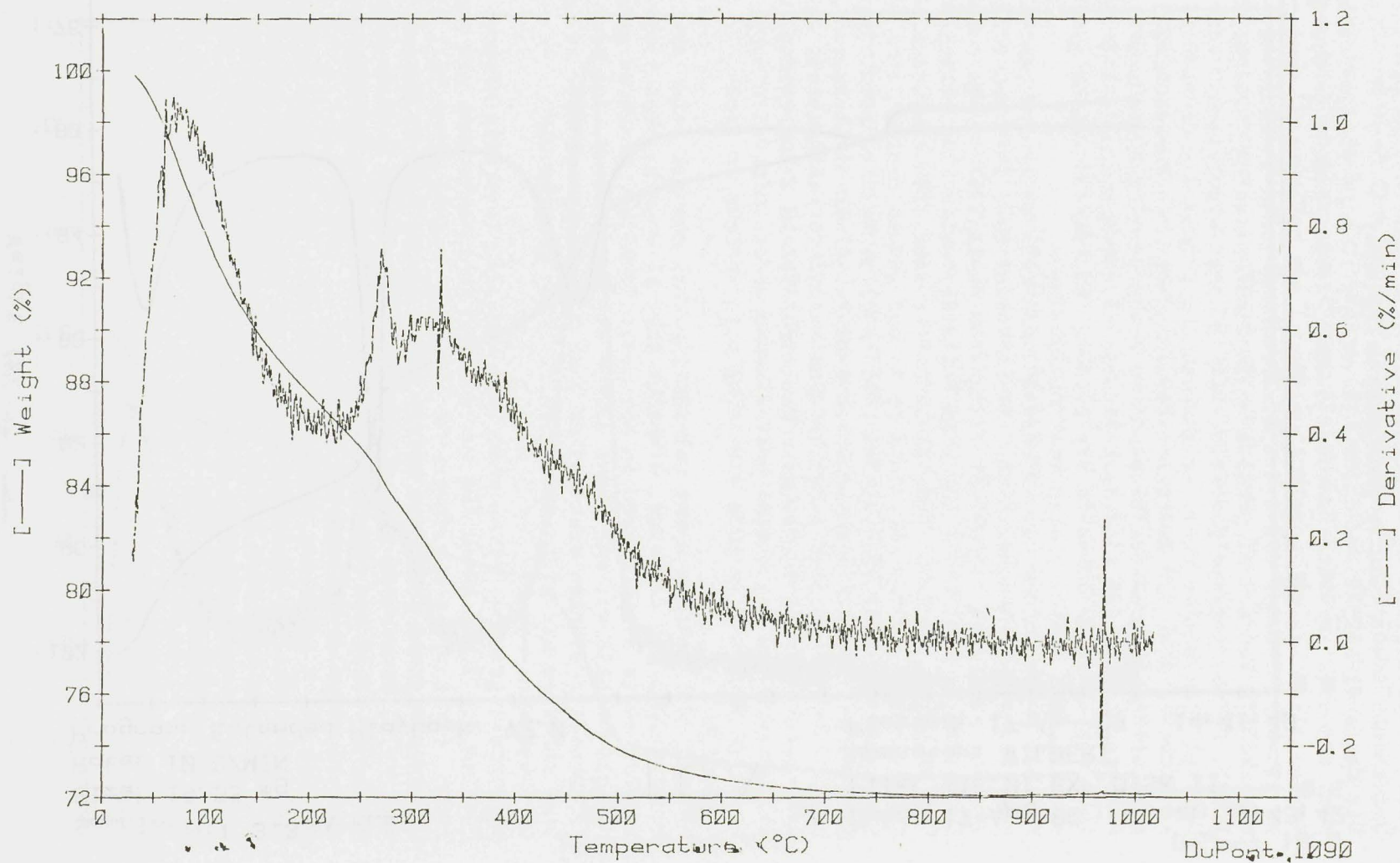


Figuur 3.6.3.9

Sample: WIL 1.1 -BA KLEI
Size: 19.21 mg
Rate: 10 C/MIN

TGA

Date: 19-Apr-89 Time: 14:57:51
File: WIL.03 EXP.DISK II
Operator: WILBERT



Sample: WIL 3.3 BA-KLEI

Size: 19.53 mg

Rate: 10 C/MIN

Program: Extended Playback V2.0

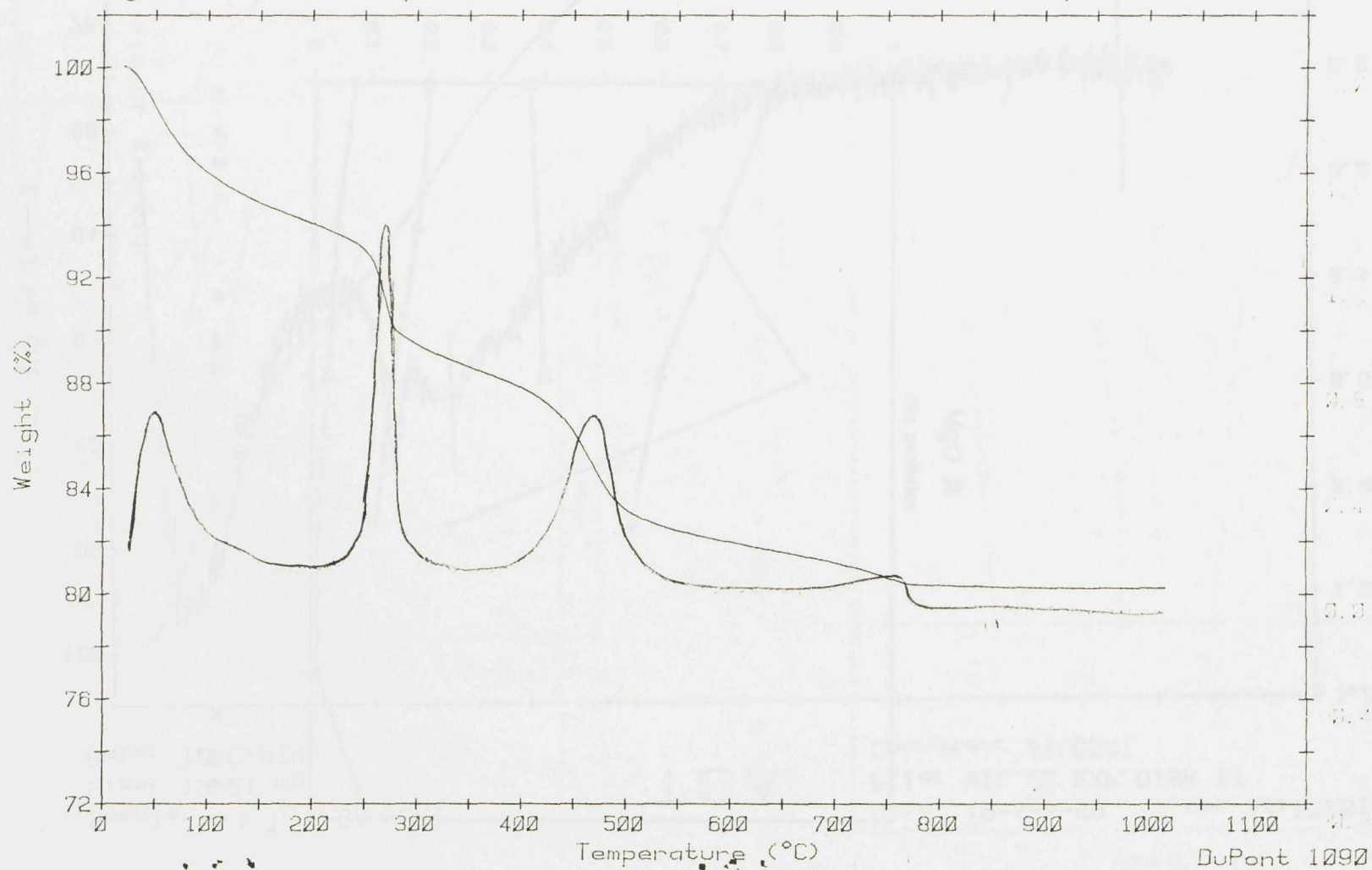
TGA

Date: 17-Apr-89 Time: 11:43:42

File: WIL.01 EXP.DISK II

Operator: WILBERT

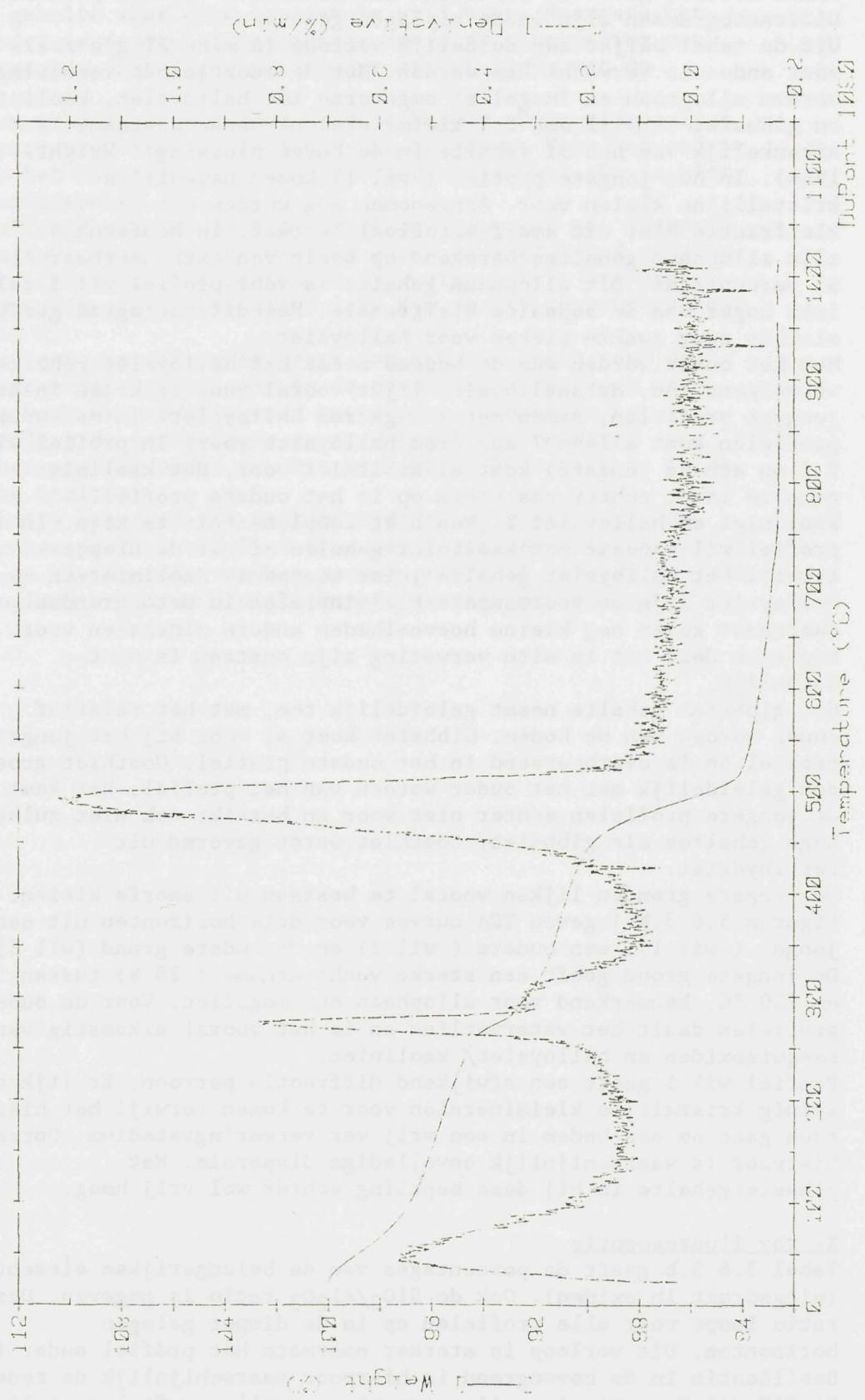
Plotted: 17-Apr-89 14:41:40



Sample: M11 6.3 BA-KLEI
 Size: 20.34 mg
 Rate: 10 C/MIN

Date: 17-Apr-90 Time: 15:13:40
 File: WIL02 EXP.DISK II
 Operator: WILBERT

TGA



3.6.4) Discussie.

X-ray diffractie

Tabel 3.6.3.a geeft de aanwezige kleimineralen voor de profielen. Diffractogrammen zijn in de bijlagen gegeven.

Uit de tabel blijkt een duidelijk verloop in mineralogie zoals voor andosols verwacht kan worden. Met de voortgaande verwerking worden allophaan en imogoliet omgevormd tot halloysiet, kaolinit en gibbsiet terwijl ook 2:1 kleimineralen kunnen ontstaan, afhankelijk van het Si gehalte in de bodemoplossing (Wright, 1964). In het jongste profiel (wil 1) komen nauwelijks kristallijne kleien voor. Aangenomen mag worden dat de kleifractie hier uit amorf materiaal bestaat. In hoofdstuk 3.7 zijn allophaan gehalten berekend op basis van extraheerbaar Al en Si percentages. Dit allophaan gehalte is voor profiel wil 1 zelfs iets hoger dan de bepaalde kleifractie. Het diffractogram geeft slechts zeer zwakke pieken voor halloysiet.

Met het ouder worden van de bodems neemt het halloysiet gehalte vervolgens toe. Metahalloysiet lijkt vooral voor te komen in de jongere profielen, samen met 7 angstrom halloysiet. In de oudere profielen komt alleen 7 Angstrom halloysiet voor. In profiel wil 2 (op een na jongste) komt al kaolinit voor. Het kaolinit gehalte loopt echter pas sterk op in het oudste profiel. Kaolinit en halloysiet lijken hier complementair te zijn. In profiel wil 6 neemt het kaolinit gehalte af met de diepte terwijl het halloysiet gehalte juist toeneemt. Kaolinit en halloysiet zijn de voornaamste kleimineralen in deze gronden. daarnaast komen nog kleine hoeveelheden andere mineralen voor. In hoeverre deze uit in situ verwerking zijn ontstaan is niet duidelijk.

Het gibbsiet gehalte neemt geleidelijk toe, met het relatief ouder worden van de bodem. Gibbsiet komt al voor bij het jongste profiel en is overheersend in het oudste profiel. Goethiet groeit ook geleidelijk met het ouder worden van het profiel. Het komt in de jongere profielen echter niet voor en bereikt ook niet zulke hoge gehalten als gibbsiet. Goethiet wordt gevormd uit ferrihydriet.

De jongere gronden lijken vooral te bestaan uit amorfe kleien. Figuren 3.6.3.h-j geven TGA curves voor drie horizonten uit een jonge (wil 1), een oudere (wil 3) en de oudste grond (wil 6). De jongste grond geeft een sterke vocht afname (28 %) tussen 50 en 250 °C, kenmerkend voor allophaan en imogoliet. Voor de oudere profielen daalt het waterverlies en is het vooral afkomstig van sesquioxiden en halloysiet/ kaolinit.

Profiel wil 5 geeft een afwijkend diffractie patroon. Er lijken weinig kristallijne kleimineralen voor te komen terwijl het hier toch gaat om een bodem in een vrij ver verweringsstadium. Oorzaak hiervoor is waarschijnlijk onvolledige dispersie. Het gibbsietgehalte is bij deze bepaling echter wel vrij hoog.

X-ray fluorescentie

Tabel 3.6.3.b geeft de percentages van de belangrijkste elementen (uitgedrukt in oxiden). Ook de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio is gegeven. Deze ratio loopt voor alle profielen op in de dieper gelegen horizonten. Dit verloop is sterker naarmate het profiel ouder is. Desilicatie in de bovengrond is hiervoor waarschijnlijk de reden. De $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio is vrij constant voor alle profielen en ligt rond de 1.5. Dit is binnen de range van 1.3- 2.0 die door Wada en

Si-loss o.k.

maar je hebt geen monominerale
samenstelling!

Yoshinaga (1969) werd gegeven voor allophaan.

Figuren 3.6.3.a-g, geven het verloop van enkele elementen voor de profielen.

Het ijzer gehalte ^{van} voor deze gronden is vrij hoog. Naarmate het profiel ouder is neemt het percentage toe door uitspoeling van andere elementen. Het ijzer percentage stijgt licht met de diepte.

Het calcium gehalte is erg laag in deze bodems. Door uitspoeling zakt het percentage met de leeftijd van de bodem. Voor het oudste profiel is het CaO % in de bovenste 3 horizonten nul. Ca is hier volledig uitgespoeld.

Ook het kaliumgehalte in de bodem is laag, ongeveer een factor 5 groter dan CaO . Naarmate het profiel ouder is zakt het K gehalte. Het blijft echter in alle profielen aanwezig, ook in het oudste profiel. Opvallen is het relatief lage K_2O en CaO percentage voor profiel wil 1.

Fosfaat percentages zijn weer hoger dan K_2O en liggen rond de 1-4 %. De percentages zijn hoger in de oppervlakte horizont en zakken dan voor de onderliggende horizonten. Dieper in het profiel stijgen de percentages weer. Het gehalte neemt af naarmate het profiel ouder is. Dit verloop is het sterkste in de oppervlakte horizont.

Het Mg gehalte neemt af met de leeftijd van de profielen. Ook hier wijkt het profiel wil 1 af door een lager gehalte. Dit wijst er op dat de kleifractie van het moeder materiaal van profiel wil 1 mineralogisch enigzins afwijkt van de overige profielen.

3.7) SI, AL, FE EXTRACTIES.

3.7.1) Inleiding

Voor de bepaling van Al, Fe en Si in de verschillende bodemcomponenten bestaan er een aantal analytische procedures. Al, Fe en Si worden hierbij door verschillende reagentia uit de bodem geëxtraheerd. Geen enkel reagens is specifiek voor een bepaalde component maar oxalaat zuur schijnt redelijk specifiek te zijn voor allophaan in vulkanische gronden, als de humus gehalten laag zijn.

Element in specified component	0.1M pyro-phosphate	Treatment with Tamm acid oxalate	dithionite citrate	1 M NaF	2% Na ₂ CO ₃	Phosphate adsorption
Al in Humus	strong	strong	strong	strong	strong	strong-moderate
Hydrous oxides non-crystalline	weak	strong	moderate	strong	strong	strong
crystalline (gibbsite)	none	none	weak	moderate	weak	weak
Fe in Humus	strong	strong	strong	weak	none	strong-moderate
Hydrous oxides ferrihydrite	weak	strong	strong	weak	none	strong
goethite, haematite, etc.	none	none	strong	weak	none	strong-moderate
Si in Opaline silica	none	none	none	weak	weak	none
Crystalline silica	none	none	none	none	none	none
Si and Al (Fe)						
Allophane, Al/Si = 2	weak	strong	moderate	strong	weak	strong
Allophane, Al/Si = 1	weak	strong	moderate	strong	weak	strong
Imogolite	weak	strong-moderate	weak	moderate	weak	moderate
Layer silicates	none	none	weak*	none	none	weak

Figuur 3.7.1.a, reactie van Al, Fe en Si in verschillende bodemcomponenten bij verschillende oplosmiddelen.

Voor dit onderzoek zijn pyrofosfaat en oxalaat zuur extracties uitgevoerd. Pyrofosfaat is vooral voor de bepaling van organisch gebonden Al en Fe. Er is nauwelijks enige reactie met slecht geordende ijzeroxiden en silikaten. Een moeilijkheid van deze bepaling is het sterk peptiserende effect van fosfaat. Het is daardoor moeilijk een heldere oplossing te verkrijgen voor de analyse. Alp en Fep data (toegevoegde p staat voor 'met pyrofosfaat geëxtraheerd') moeten daarom met de nodige voorzichtigheid worden bekeken. Oxalaat zuur is voor de bepaling van "actief" Al, Fe en Si. Dit houdt in allophaan, imogoliet, Al- en Fe- humus complexen, amorfe of slecht geordende oxiden als ferrihydriet maar geen gibbsiet, goethiet en hematiet of gelaagde silikaten. Wada (1979,1985) rekent bij deze componenten ook een fase die hij met de term 'allophaan- achtig materiaal' beschrijft. Het bestaan van deze fase is nooit direct geobserveerd. Parfitt et al. (1980) stelt dat zij waarschijnlijk bestaat uit delen van allophaan of andere onvolledige structuren, en niet echt een individuele component voorstelt. De actieve Fe componenten zouden Fe- humus complexen en ferrihydriet zijn. Childs (1985) en Parfitt (1985) hebben aangetoond dat er bewijs bestaat dat veronderstelt dat monomere ijzercomplexen met

organische stof in bodems zelden zou voorkomen. De meeste organische ijzercomplexen behelzen waarschijnlijk ferrihydriet met daaraan geadsorbeerde organische stof. Het Feo (toegevoegde o staat voor ' met oxalaat geëxtraheerd') gehalte zou daarmee een goede indicator zijn voor het ferrihydriet gehalte in de bodem. Loveland & Bullock (1976) vonden dat oxalaat soms niet alle organisch gebonden Al en Fe losmaakt. Zij stelden dat een gedeelte van de Alo en Feo geassocieerd is met humine zuren in plaats van fulvo zuren, die moeilijker oplossen in zure oplossingen. Wada et al. (1986) vindt hogere Fep dan Feo gehalten. Dit zou te wijten zijn aan een onvolledige centrifuge van het pyrofosfaat extract of een incomplete extractie van humus-Fe en ferrihydriet door oxalaat, of beide. Parfit et al. (1988) vond dat oxalaat niet alle ferrihydriet oploste, in hydrandeps op Hawaii. Er moet dus rekening gehouden worden met een mogelijke overschatting van het Fep gehalte en een onderschatting van het Feo gehalte.

Higashi en Wada (1977), vonden, voor Al horizonten, dat humus zich ontwikkelt van vormen met een lage capaciteit tot complexvorming met Al en Fe, tot vormen met een hoge capaciteit tot complexvorming. De atomaire ratio van pyrofosfaat extraheerbaar (Al + Fe)/ C neemt toe van Al horizonten in recente as (0.07-0.16) tot begraven Al horizonten (0.12-1.23). Deze waarden, en variabele ladings eigenschappen, veronderstellen dat de geëxtraheerde Fe en Al, aanwezig als hydroxy Al en Fe ionen, Al- en Fe- carboxylaat bindingen vormen (Wada & Okamura, 1980).

Als hoge Alo gehalten samengaan met hoge Sio gehalten zijn vooral allophaan en imogoliet sterk vertegenwoordigd. Omdat pyrofosfaat alle Al- humus oplost geeft Alo- Alp de Al afkomstig uit allophaan/ imogoliet. Parfitt & Wilson stellen dat de imogoliet bijdrage normaal gesproken klein is zodat de ratio (Alo-Alp)/Sio een maat is voor de allophaan samenstelling. Deze berekening bevat een hoop onzekerheden, zeker wanneer de gehalten laag zijn en daardoor de relatieve fout groot. Uit de ratio (Alo- Alp)/ Sio kan het percentage Si in allophaan worden berekend volgens:

$$y = -5.1 * x - 23.4.$$

met:

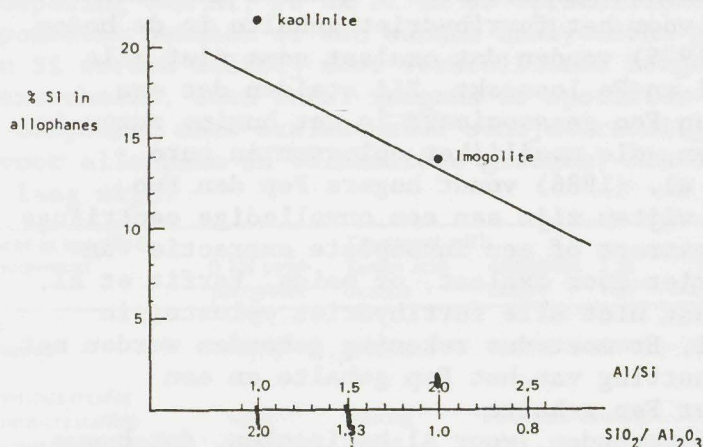
y= % Si in allophaan

x= (Alo- Alp)/Sio

In onderstaande figuur is deze relatie grafisch weergegeven. Het allophaan gehalte kan vervolgens berekend worden met:

$$\% \text{ allophaan} = 100/y * \% \text{ Sio}.$$

Ref.?



Figuur 3.7.1.b Relatie tussen Al/Si atomaire ratio en Si gehalte voor allophaan in een bepaalde samenstellings range. (uit: Mizota & van Reeuwijk, 1989).

Omdat allophaan een beperkte samenstellings range heeft kan de ratio van geextraheerd Al en Si deze range overschrijden als gevolg van een onvoldoende specificiteit van de extracties. Gebaseerd op analyses van verschillende allophanen is lijkt een range van 1.0- 2.5 redelijk (Parfitt & Wilson, 1985). Een overmaat aan Al of Si zou kunnen komen uit andere fasen zoals Hydroxy- Al (uit Al- tussenlagen of slecht geordend gibbsiet) of respectievelijk opaline silica. Een lage Al/Si ratio is bewijs voor een relatief Si rijke omgeving (beperkte uitspoeling, drogere condities) terwijl een hoge Al/Si ratio wijst op een Si arme omgeving onder omstandigheden met sterke uitspoeling. Voor allophaan vorming is een intermediare toestand het gunstigst. Er bestaat geen methode om de Al- humus complexen betrouwbaar te kwantificeren. Dit is te wijten aan de onzekere en variabele samenstelling van de organische component. Totdat die samenstelling routinematig kan worden vastgesteld kan Alp niet worden gebruikt als basis voor berekening.

De ratio Feo/Fed wordt veel gebruikt als een index voor de mate van kristallisatie van ijzer oxides. Dithioniet extracties zijn in dit onderzoek echter niet uitgevoerd. Childs (1985) stelde voor , op basis van het Fe gehalte in ferrihydriet, dat het ferrihydriet gehalte in bodems kan worden geschat door :

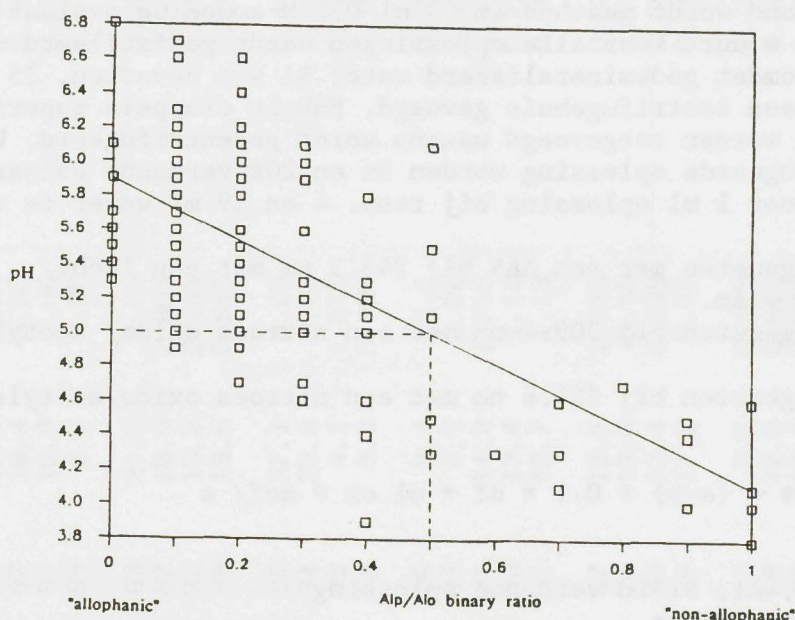
$$\% \text{ ferrihydriet} = \% \text{ Feo} * 1.7.$$

Deze berekening is semi- kwantitatief en de relatieve fout wordt geschat op 25 %.

Het voorkomen van allophaan en imogoliet is gekoppeld aan de pH en de aanwezigheid van actieve organische zuren. Andisolen hebben een binaire chemisch/ mineralogische samenstelling. Al- humus complexen versus allophaan/imogoliet zijn competitief in hun vorming en vertonen een inverse relatie. Het blijkt dat allophaan en imogoliet vooral voorkomen onder licht zure tot neutrale condities (pH > ca. 5) terwijl Al-humus complexen domineren onder meer zure omstandigheden (pH < ca. 5) (Shoji et al, 1985). Deze

grens bij pH 5 is niet scherp. De aanvoer van organische stof en vochtgehalte fluctueren, de heterogeniteit van het moedermateriaal kan resulteren in verschillende milieu's op microschaal. Verjonging van het profiel door as deposities kan de omstandigheden en bodemvorming drastisch veranderen. Al-humus complexen en allophaan/ imogoliet komen hierdoor samen voor in andosolen. Boven pH 5 zal de laatste domineren, onder pH 5 de eerste.

De binaire compositie kan worden uitgedrukt met de ratio Alp/Alo, welke varieert van 0, voor pure allophaan gronden, tot 1, voor 'niet allophaan' gronden. Deze ratio is in feite de actieve Al uit Al-humus complexen uitgedrukt als fractie van de totale actieve Al.



Figuur 3.7.1.c, Schematische voorstelling van de binaire compositie van de kleifracctie in andosolen. (Uit: Mizota & van Reeuwijk, 1989).

In zeer jonge vulkanische gronden zal de binaire ratio dicht bij nul liggen terwijl hij in de bovengrond van sterk verweerde bodems dicht bij 1 zal liggen. In goed ontwikkelde andosolen zal de ratio afnemen met de diepte en 0 naderen in de B en C horizonten als gevolg van de afwezigheid van organische stof, de hogere pH en aanwezige bicarbonaat verwerking (Wada, 1977; Parfitt & Saigusa, 1985; Shoji et al., 1988).

3.7.2) Werkwijze en methodes.

'pyrofosfaat extractie'

1 gram grond wordt geschud in 100 ml 0.1 M pyrofosfaat oplossing gedurende 16 uur. 35 ml wordt in een centrifugebuis gevoegd. Daarna wordt de oplossing gecentrifugeerd. Om een heldere oplossing te krijgen worden enkele druppels 0.2 % 'superfloc' oplossing toegevoegd. Na de centrifuge wordt gecontroleerd of het supernatant helder is. Het supernatant wordt verdund door 1 ml toe te voegen aan 4 ml water.

Met een Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) wordt Fe gemeten bij 248.3 nm met gebruik van een lucht/ acetyleen vlam. Al wordt gemeten bij 309.3 nm met een Nitrous oxide/ acetyleen vlam.

$$\text{Fe/ Al } \% = (a-b) * 10 * \text{mcf/ s}$$

met:

a= ppm Fe/Al in verdunde oplossing.

b= dito in verdunde blanco

mcf= moisture correction factor.

s= gewicht van luchtdroge monster in mg.

'oxalaat extractie'

1 gram grond wordt geschud in 50 ml 0.2 M ammonium oxalaat zuur gedurende 4 uur. Voor alle oplossingen wordt gedistilleerd water gebruikt omdat gedemineraliseerd water Si kan bevatten. 35 ml wordt in een centrifugebuis gevoegd. Enkele druppels superfloc oplossing worden toegevoegd waarna wordt gecentrifugeerd. Uit de gecentrifugeerde oplossing worden 5x en 20x verdunde oplossingen gemaakt door 1 ml oplossing bij resp. 4 en 19 ml water te voegen.

Fe wordt gemeten met een AAS bij 248.3 nm met een lucht/ acetyleen vlam.

Al wordt gemeten bij 309.4 nm met een nitrous oxide/ acetyleen vlam.

Si wordt gemeten bij 251.6 nm met een nitroes oxide/acetyleen vlam.

$$\text{Fe/Al/Si } \% = (a-b) * 0.1 * \text{df} * \text{ml ox} * \text{mcf/ s}$$

met:

a= ppm Fe, Al, Si in verdunde oplossing

b= ditto in blanco

df= verdunningsfactor (5 of 20)

ml ox.= ml gebruikt oxalaat reagens (50 of 100 bij hoge Al gehaltes)

mcf= moisture correction factor

s= gewicht luchtdroog monster.

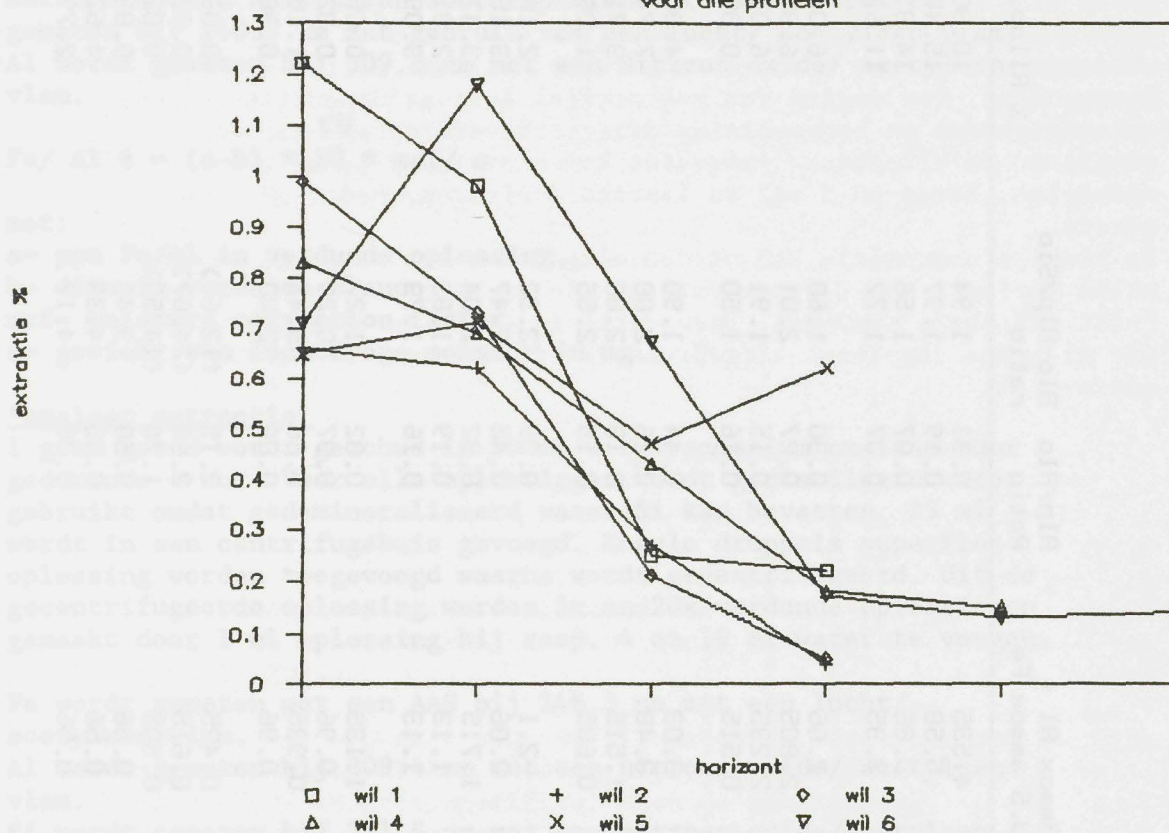
alle parameters bij elkaar doen

Extractie resultaten

horizont nr.	Na-pyrosfosfaat % Fe _p	% Al _p	Oxaalzuur % Fe _o	% Al _o	% Si _o	P-retenti %	vocht %	Amox Al + 0.5 amox Fe	Alp/Alo Ratio	Alo-Alp/Sio ratio	% Allop.
Wil 1.1	0.77	1.22	1.23	3.92	1.39	93	30.9	4.535	0.31	1.94	10.30
wil 1.2	0.42	0.98	1.06	5.05	2.07	97	18.4	5.58	0.19	1.97	15.48
wil 1.3	0.01	0.25	0.32	3.7	2.21	91	10.9	3.86	0.07	1.56	14.31
wil 1.4	0.01	0.22	0.34	3.18	1.67	89	8.8	3.35	0.07	1.77	11.63
wil 2.1	0.47	0.66	0.98	2.17	0.9	83	21.3	2.66	0.30	1.68	6.06
wil 2.2	0.41	0.62	0.99	2.31	0.84	87	18.9	2.805	0.27	2.01	6.39
wil 2.3	0.11	0.27	0.79	1.84	0.82	82	13.2	2.235	0.15	1.91	6.01
wil 2.4	0.02	0.04	0.53	0.25	0.14	39	13.5	0.515	0.16	1.50	0.89
wil 3.1	0.85	0.99	1.54	2.26	0.67	85	37.1	3.03	0.44	1.90	4.88
wil 3.2	0.63	0.73	1.38	2.79	0.99	94	22.3	3.48	0.26	2.08	7.74
wil 3.3	0.04	0.21	0.65	1.19	0.49	88	4.1	1.515	0.18	2.00	3.71
wil 3.4	0.03	0.05	0.55	0.33	0.11	54	3.8	0.605	0.15	2.55	1.06
wil 4.1	0.96	0.83	1.38	1.41	0.25	86	3.4	2.1	0.59	2.32	2.16
wil 4.2	0.86	0.69	1.06	1.53	0.34	93	4.9	2.06	0.45	2.47	3.15
wil 4.3	0.43	0.43	0.73	1.35	0.45	91	14.2	1.715	0.32	2.04	3.47
wil 4.4	0.05	0.18	0.4	0.93	0.41	80	13.4	1.13	0.19	1.83	2.91
wil 4.5	0.02	0.15	0.4	0.93	0.45	81	12.7	1.13	0.16	1.73	3.09
wil 5.1	0.94	0.65	0.69	0.79	0.11	67	12.9	1.135	0.82	1.27	0.65
wil 5.2	1.42	0.71	0.46	0.73	0.07	76	13.3	0.96	0.97	0.29	0.32
wil 5.3	0.87	0.47	0.45	0.71	0.07	80	12.4	0.935	0.66	3.43	1.18
wil 5.4	1.15	0.62	0.48	0.72	0.05	79	17.2	0.96	0.86	2.00	0.38
wil 6.1	1.72	0.71	0.19	0.33	0.03	65	2.6	0.425	2.15	(12.67)	0.03
wil 6.2	3.21	1.18	0.35	0.44	0.03	69	12.5	0.615	2.68	(24.67)	0.02
wil 6.3	1.88	0.67	0.25	0.38	0.02	83	17.3	0.505	1.76	(14.50)	0.02
wil 6.4	0.39	0.17	0.48	0.34	0.05	76	10.7	0.58	0.50	3.40	0.83
wil 6.5	0.09	0.13	0.34	0.39	0.06	67	12.1	0.56	0.33	4.33	4.62
wil 6.6	0.05	0.14	0.34	0.39	0.06	63	12.1	0.56	0.36	4.17	2.79

Al extrakties, pyrophosfaat

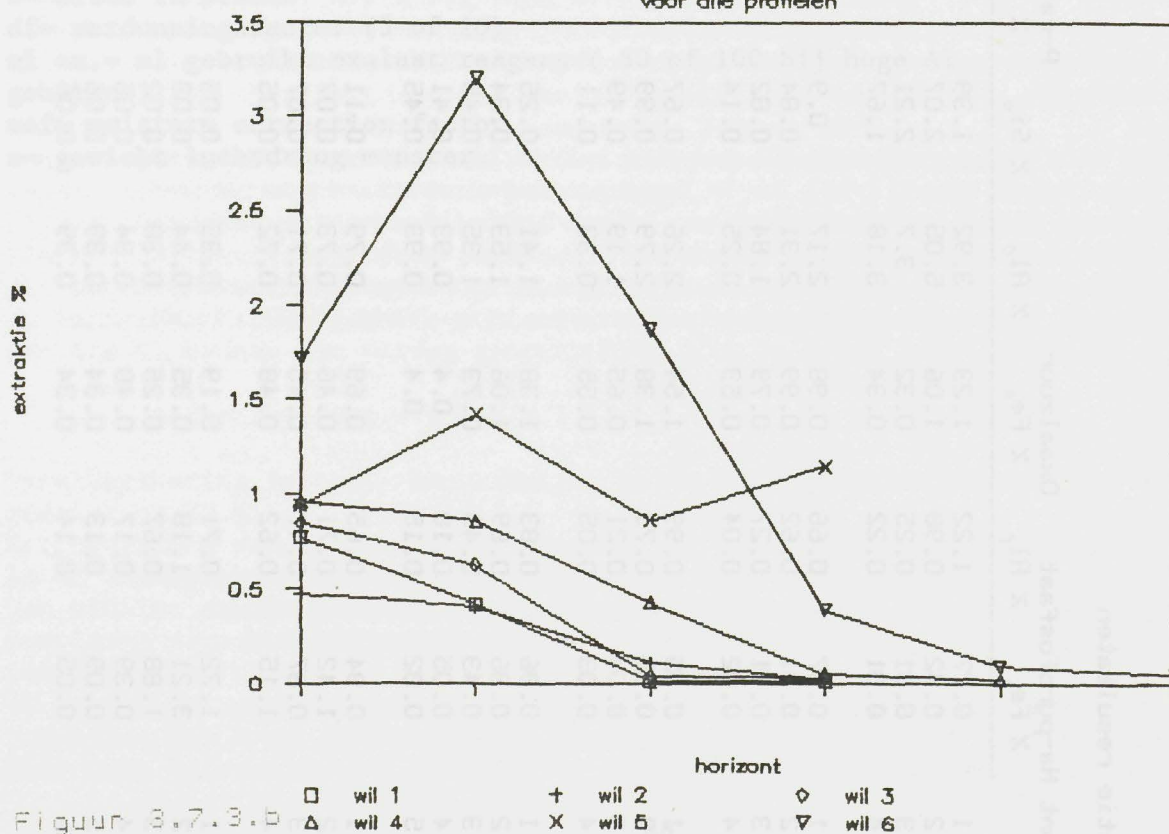
voor alle profielen



Figuur 3.7.3.a

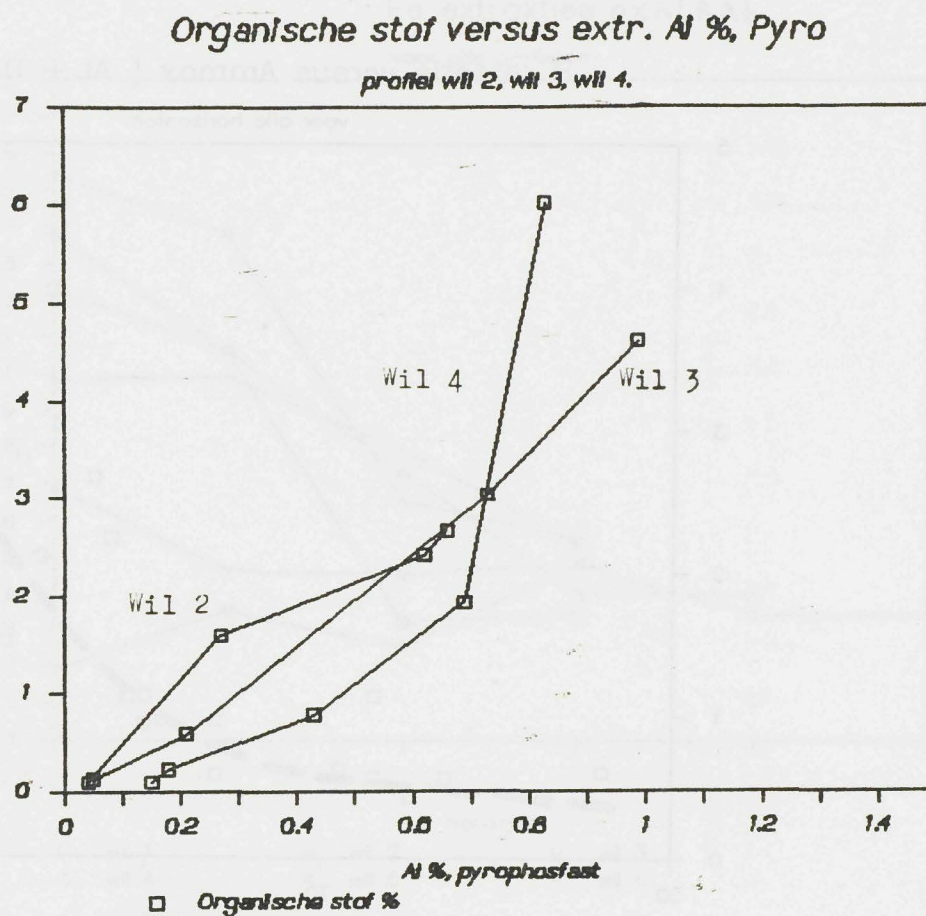
Fe extrakties, pyrophosfaat

voor alle profielen



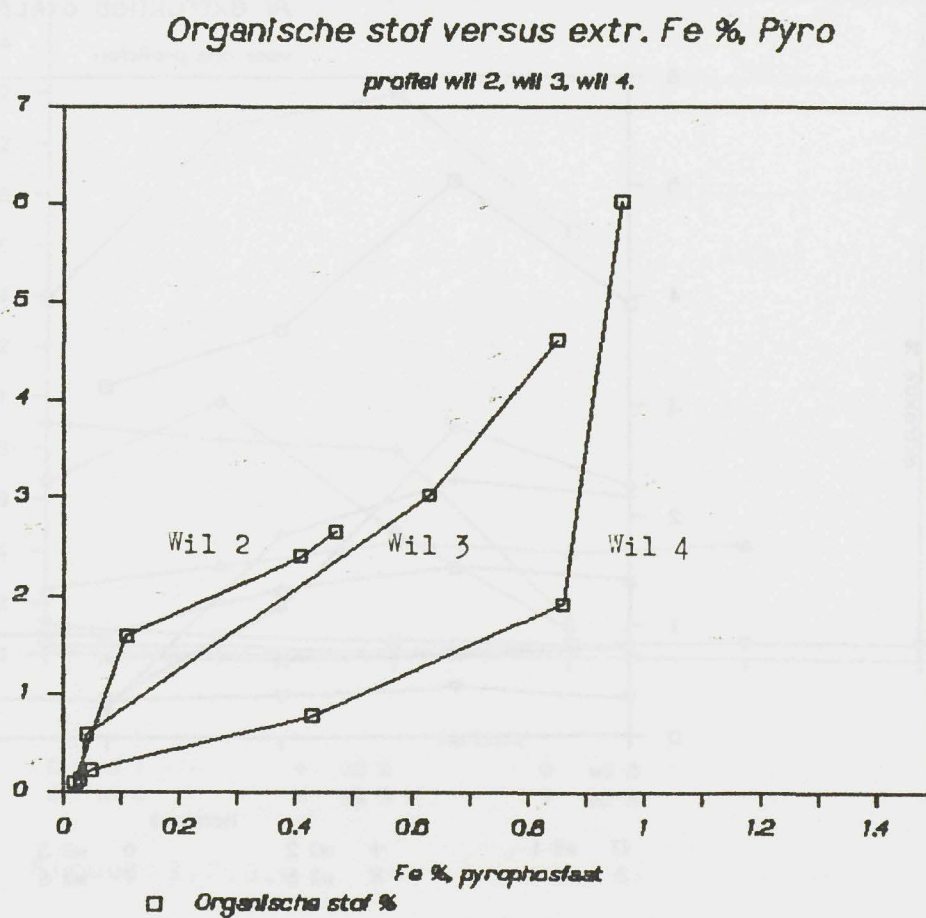
Figuur 3.7.3.b

Organische stof.



Figuur 3.7.3.c

Organische stof.

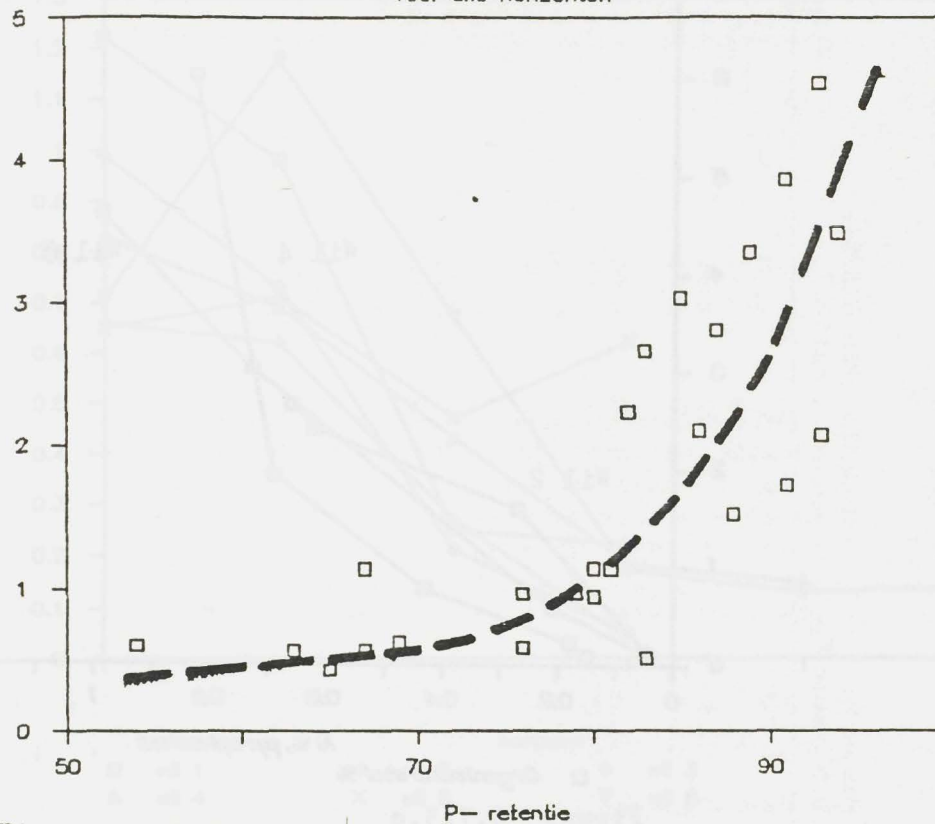


Figuur 3.7.3.d

P retentie versus Ammox (Al + 0.5 Fe)

voor alle horizonten

Ammox Al + 0.5 Ammox Fe

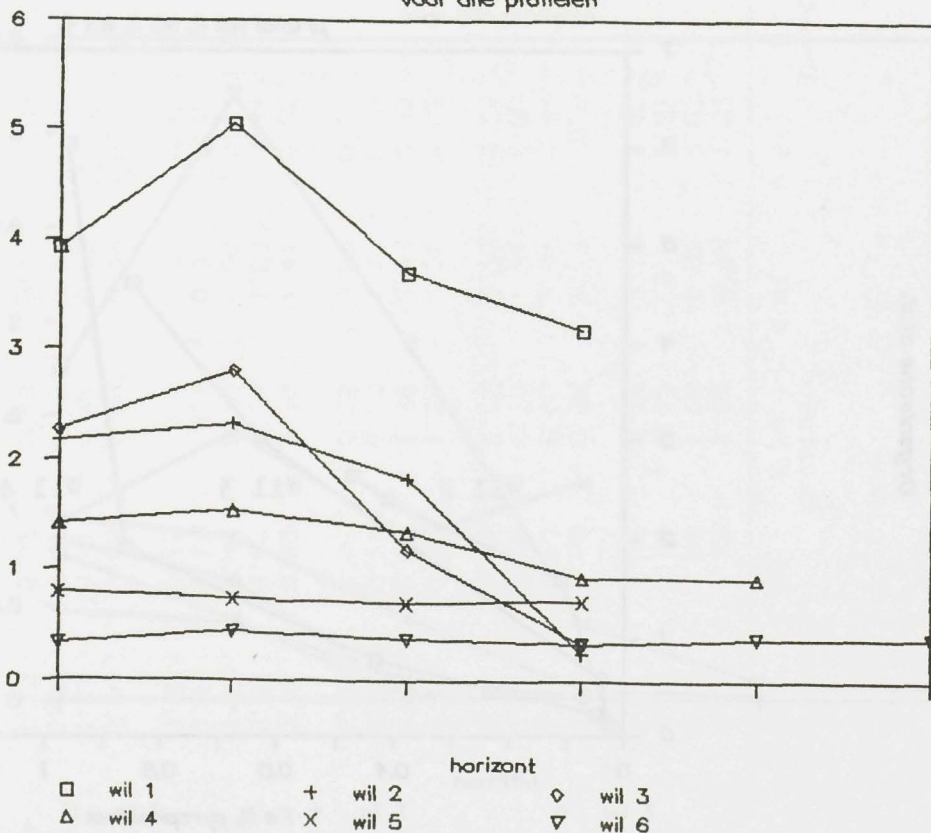


Figuur 3.7.3.e

Al extracties, OXALAAT

voor alle profielen

extractie %

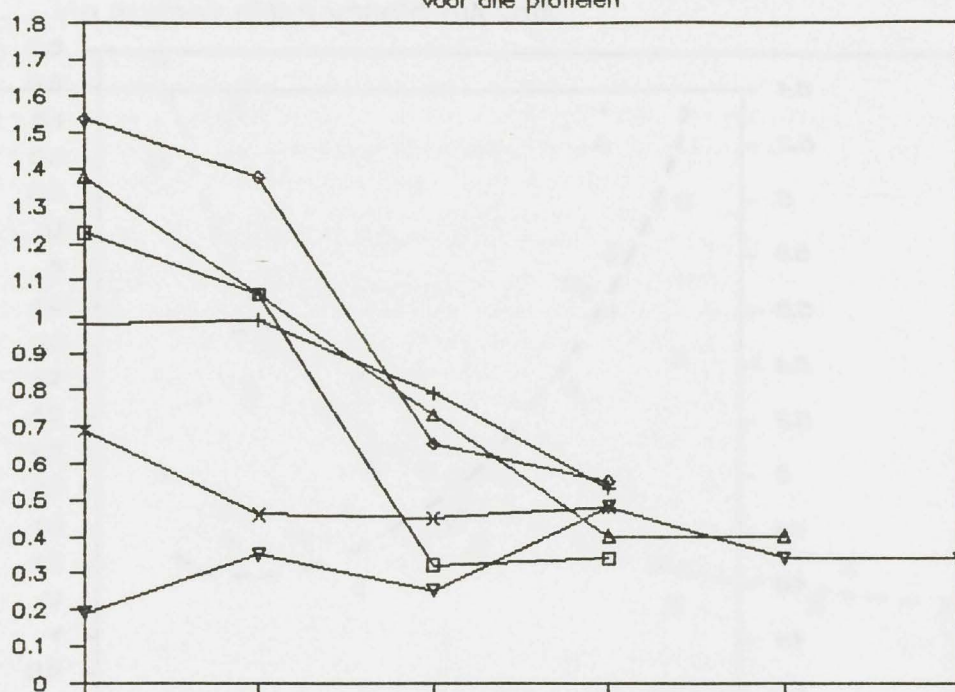


Figuur 3.7.3.f

Fe extrakties OXALAAT

voor alle profielen

extraktie %



horizont

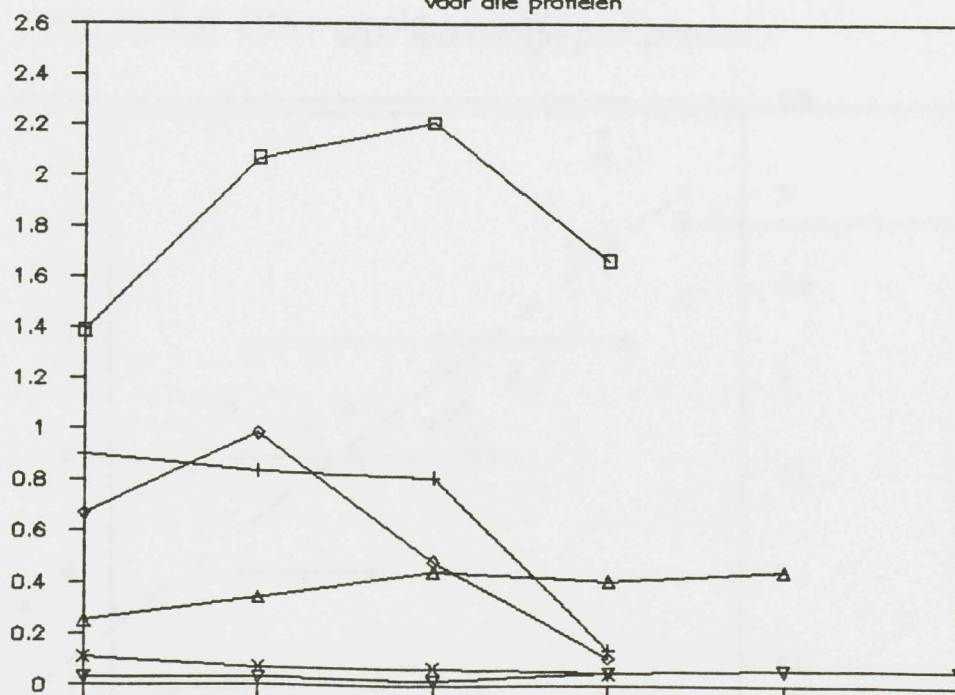
□ wil 1 + wil 2 ◇ wil 3
 Δ wil 4 X wil 5 ▽ wil 6

Figuur 3.7.3.9

Si extrakties OXALAAT

voor alle profielen

extraktie %



horizont

□ wil 1 + wil 2 ◇ wil 3
 Δ wil 4 X wil 5 ▽ wil 6

Figuur 3.7.3.h

Alp/Alo binary ratio versus pH

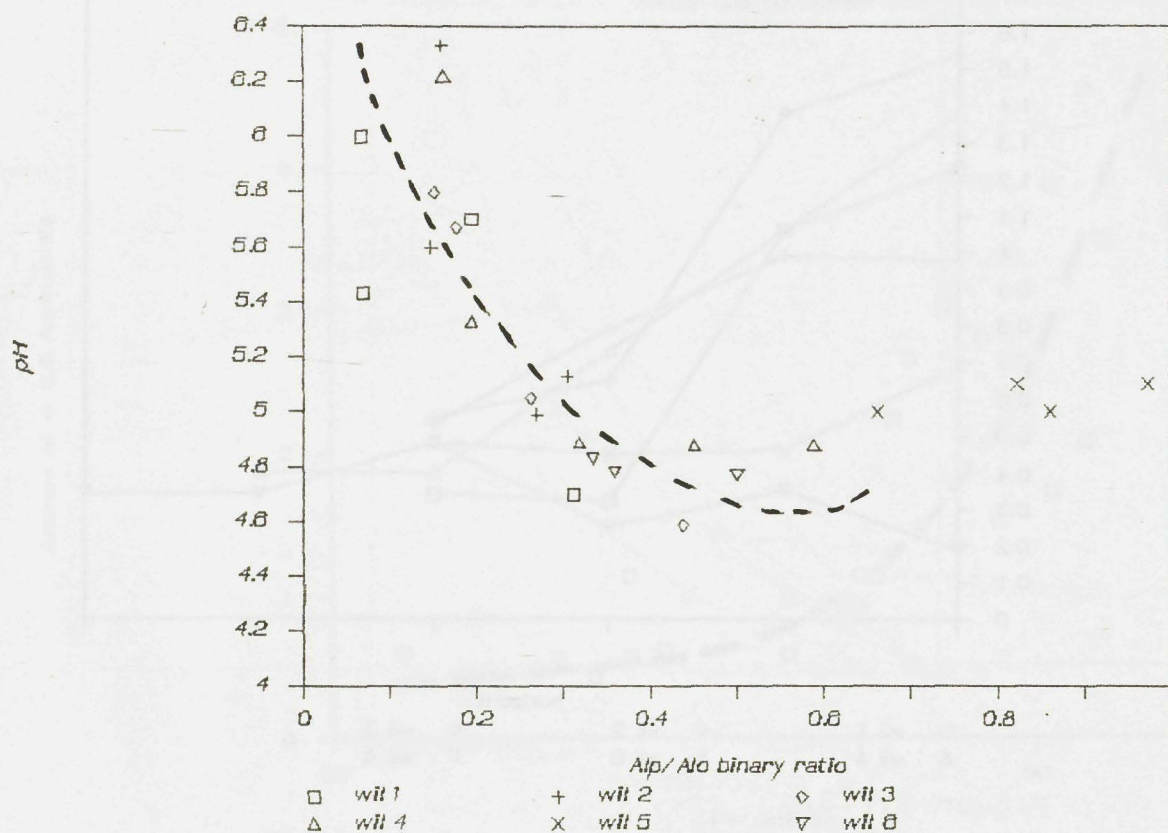


Figure 3.7.3.i

Alp/Alo binary ratio versus pH

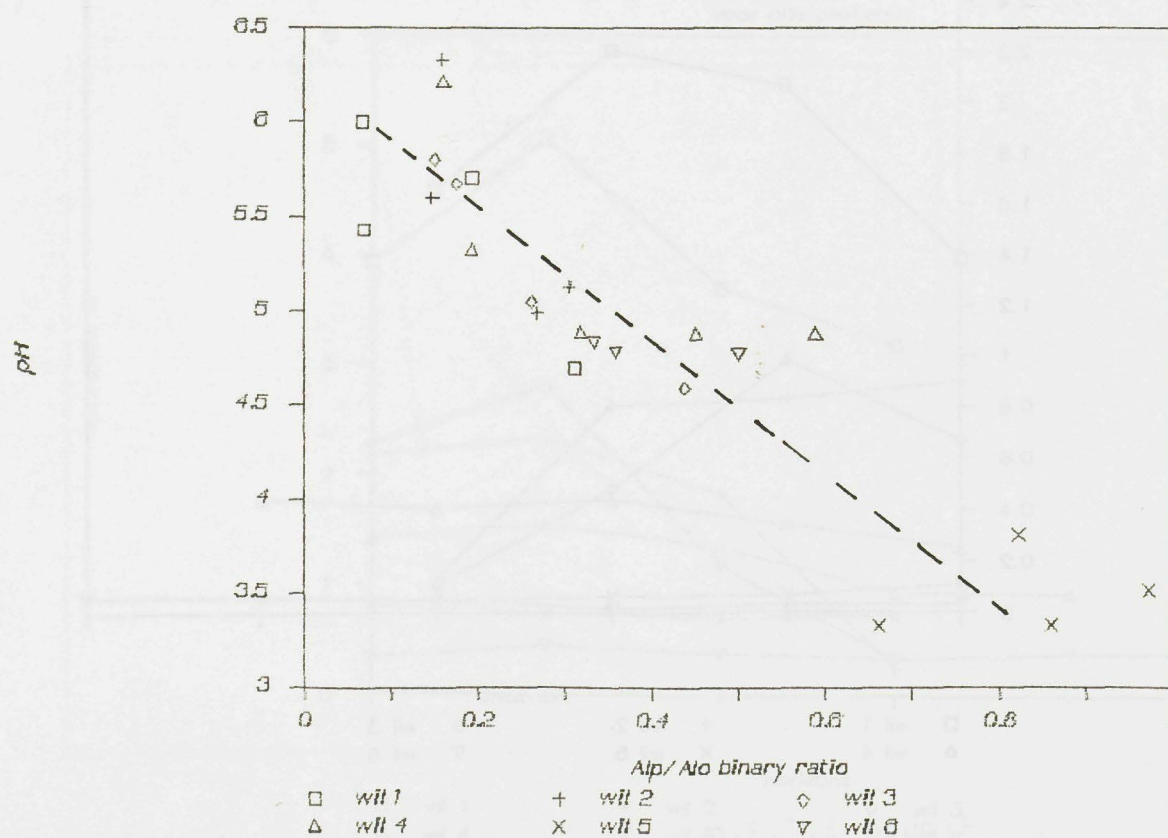
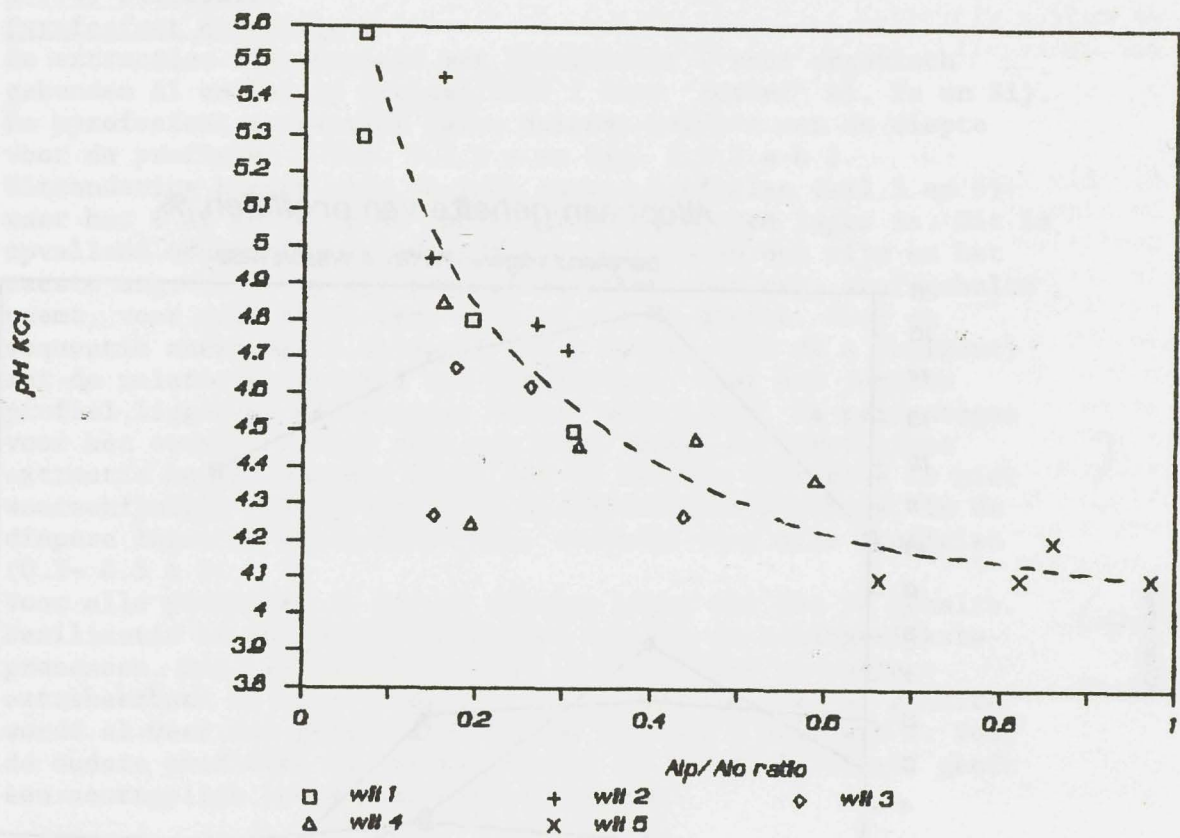


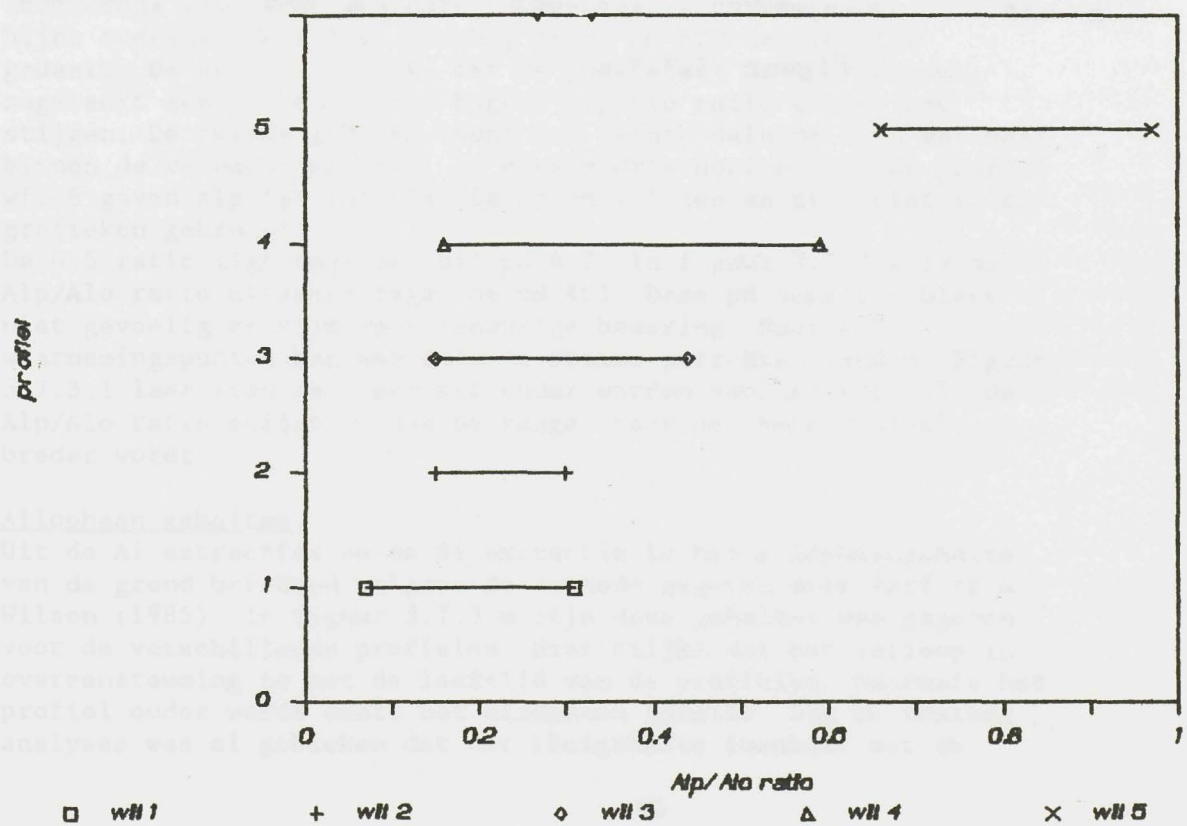
Figure 3.7.3.j

Alp/Alo binary ratio versus pH KCl

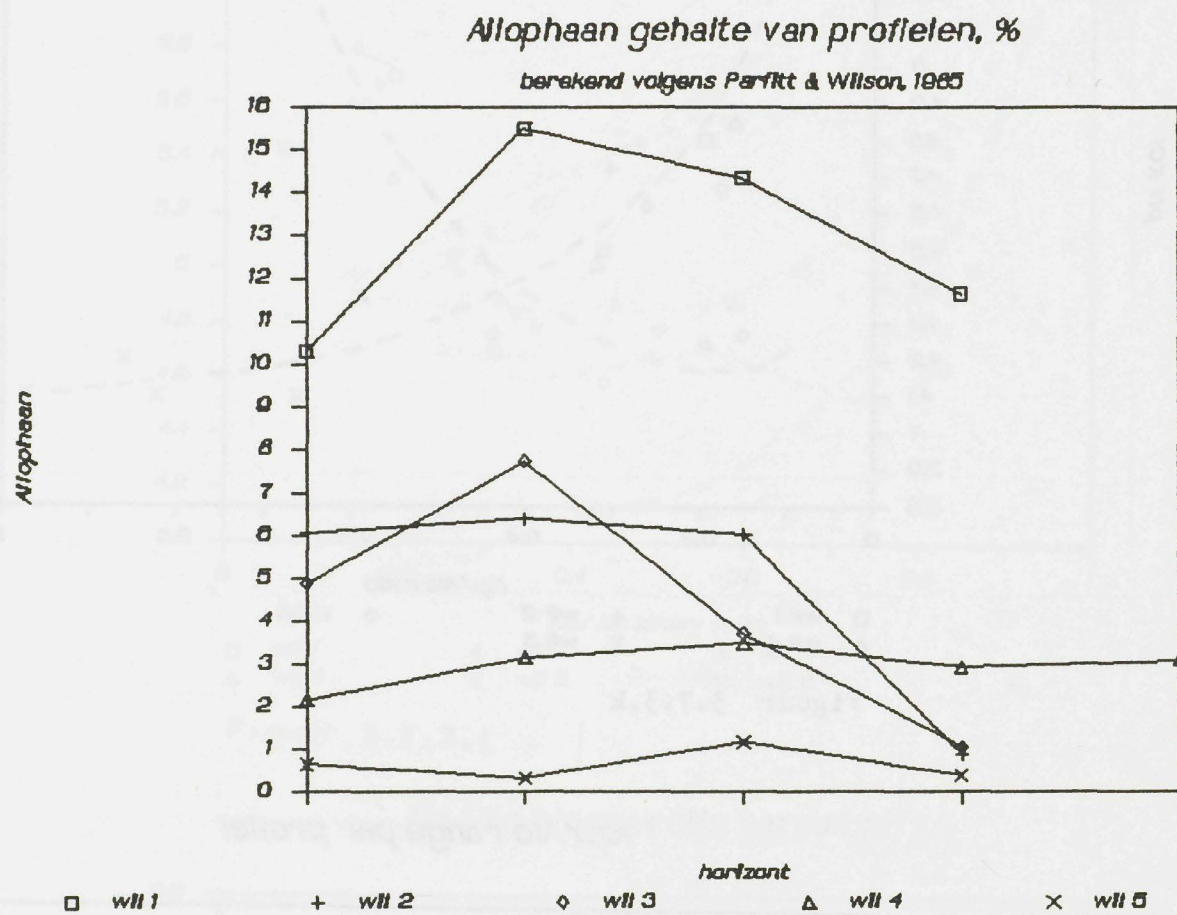


Figuur 3.7.3.k

Alp/Alo range per profiel



Figuur 3.7.3.1



Figuur 3.7.3.m

3.7.4) Discussie.

Pyrofosfaat extractie

De extracties zijn bepaald met Pyrofosfaat (voor organisch gebonden Al en Fe) en Oxalaat/zuur (Voor 'actief' Al, Fe en Si). De pyrofosfaat extracties geven dalende curve's met de diepte voor de profielen (Tab. 3.7.3.a en fig. 3.7.3.a-b).

Uitzondering hierop zijn de twee oudste profielen (wil 5 en 6) waar het % Al en Fe in de oppervlakte horizonten lager is. Dit is opvallend omdat hier de oppervlakte horizonten dun zijn en het meeste org. stof uit het profiel bevatten. Het org. stof gehalte neemt, voor deze profielen, snel af met de diepte. Voor de sequentie neemt het % Al en Fe toe (Vooral voor de A horizont) met de relatieve leeftijd van het profiel. Voor het jongste profiel liggen de percentages echter weer hoger. De percentages voor het oudste profiel zijn erg hoog. Omdat de pyrofosfaat extractie hogere waarden geeft dan de oxalaat extractie is hier waarschijnlijk sweerspiegeld in de oppervlakte horizont. In de diepere lagen is dit gehalte vrij constant voor alle profielen (0.3- 0.5 %).

Voor alle profielen is het Al gehalte hoger dan het Fe gehalte. Desilicatie is in jongere Andosolen een van de belangrijkste processen. Dit blijkt ook uit fig. 3.7.3.h. Het percentage extraheerbaar Si neemt snel af met de leeftijd. Het Si gehalte wordt al meer dan gehalveerd, gaande van wil 1 naar wil 2. Voor de oudste profielen is het bijna nul. Al (fig. 3.7.3.g), geeft een soortgelijk beeld maar minder extreem.

?

Conclusie?
minder allophane

Alp/Alo ratio

De figuren 3.7.3.i en 3.7.3.j geven de Alp/Alo ratio voor de profielen weer versus de pH. Er blijkt hier een duidelijk verband te bestaan tussen de bodem pH en de Alp/Alo ratio. De pH voor profielen wil 1 en wil 5 zijn tweemaal gemeten te weten aan luchtdroge monsters na monsternamen en aan luchtdroge monsters na bijna tweejaar bewaring. Hierbij is de pH H₂O aanzienlijk gedaald. De eerste grafiek, met de pH waarden na monsternamen, suggereert een curve die bij hogere Alp/Alo ratio's weer zou stijgen. De tweede grafiek toont een rechte dalende lijn wat meer binnen de verwachting ligt. De eerste drie horizonten van profiel wil 6 gaven Alp/Alo ratio's die boven 1 lagen en zijn niet in de grafieken gebruikt.

De 0.5 ratio ligt ongeveer bij pH 4.7. In figuur 3.7.3.k is de Alp/Alo ratio uitgezet tegen de pH KCl. Deze pH bepaling bleek niet gevoelig te zijn voor landurige bewaring. Door de waarnemingspunten kan een dalende kromme getrokken worden. Figuur 3.7.3.l laat zien dat, met het ouder worden van het profiel, de Alp/Alo ratio stijgt en dat de range, voor het hele profiel, breder wordt.

Allophaan gehalten.

Uit de Al extracties en de Si extractie is het allophaangehalte van de grond berekend volgens de methode gegeven door Parfitt & Wilson (1985). In figuur 3.7.3.m zijn deze gehalten weergegeven voor de verschillende profielen. Hier blijkt dat het verloop in overeenstemming is met de leeftijd van de profielen. Naarmate het profiel ouder wordt daalt het allophaan gehalte. Uit de textuur analyses was al gebleken dat het kleigehalte toeneemt met de

de oudste profielen is het bijna nul. Al (fig. 3.7.3.g), geeft een soortgelijk beeld maar minder extreem.

Alp/Alo ratio

De figuren 3.7.3.i en 3.7.3.j geven de Alp/Alo ratio voor de profielen weer versus de pH. Er blijkt hier een duidelijk verband te bestaan tussen de bodem pH en de Alp/Alo ratio. De pH voor profielen wil 1 en wil 5 zijn tweemaal gemeten te weten aan luchtdroge monsters na monsternamen en aan luchtdroge monsters na bijna tweejaar bewaring. Hierbij is de pH H₂O aanzienlijk gedaalt. De eerste grafiek, met de pH waarden na monsternamen, suggereert een curve die bij hogere Alp/Alo ratio's weer zou stijgen. De tweede grafiek toont een rechte dalende lijn wat meer binnen de verwachting ligt. De eerste drie horizonten van profiel wil 6 gaven Alp/Alo ratio's die boven 1 lagen en zijn niet in de grafieken gebruikt.

De 0.5 ratio ligt ongeveer bij pH 4.7. In figuur 3.7.3.k is de Alp/Alo ratio uitgezet tegen de pH KCl. Deze pH bepaling bleek niet gevoelig te zijn voor landurige bewaring. Door de waarnemingspunten kan een dalende kromme getrokken worden. Figuur 3.7.3.l laat zien dat, met het ouder worden van het profiel, de Alp/Alo ratio stijgt en dat de range, voor het hele profiel, breder wordt.

Allophaan gehalten.

Uit de Al extracties en de Si extractie is het allophaangehalte van de grond berekend volgens de methode gegeven door Parfitt & Wilson (1985). In figuur 3.7.3.m zijn deze gehalten weergegeven voor de verschillende profielen. Hier blijkt dat het verloop in overeenstemming is met de leeftijd van de profielen. Naarmate het profiel ouder wordt daalt het allophaan gehalte. Uit de textuur analyses was al gebleken dat het kleigehalte toeneemt met de leeftijd van het profiel. Het allophaan gehalte als fractie van het kleigehalte daalt dus sterk. Opmerkelijk is tevens dat het berekende allophaan gehalte, in het jongste profiel, hoger is dan het kleigehalte dat bij de textuur analyse is bepaald.

De Al/Si ratio ligt in het algemeen tussen 1 en 2.5. Deze range wordt voor allophaan aangehouden. De ratio vertoont geen duidelijk verloop met de diepte in het profiel. Verwacht kan worden dat boven in het profiel de Al/Si ratio lager is als gevolg van de vorming van Al-humus complexen. Horizont wil 3.4 heeft een Al/Si ratio van 2.55. Opgemerkt wordt dat dit een slecht gedraineerde horizont is met gleyverschijnselen. Mizota & van Reeuwijk vonden Ratio's boven 2.5 vooral in hydric andosols.

3.8) P- RETENTIE

3.8.1) Inleiding

Andosolen adsorberen over het algemeen grote hoeveelheden fosfaat. Rajan (1975) en Parfit & Hemmi (1980), vonden dat fosfaat curves afvlakken op 200- 600 $\mu\text{mol P/g}$ voor allophaan en 120 μmol voor imogoliet, bij P concentraties van $1-1.5 \times 10^{-4}$ M in aanwezigheid van 10×10^{-2} M KCl of CaCl_2 . Rajan (1975) veronderstelde twee verschillende fasen van adsorptie bij hoge concentraties terwijl Parfitt & Henmi (1980) een andere fase van adsorptie voorstellen bij lage concentraties. Het begeleidend effect van het vrijkomen van sulfaat, hydroxyl en silikaat veronderstelt dat fosfaat geadsorbeerd wordt op meer dan een manier.

- a) Door uitwisseling met Al-OH_2 , AlOH , en geadsorbeerde silica .
- b) Door vrijmaken van structurele SiO_4 groepen van het aluminiumsilikaat, afhankelijk of de P concentratie in de oplossing laag is (tot 10×10^{-2}), of respectievelijk hoog is (Rajan, 1975).

Het belang van allophaan achtige materialen en Al-humus complexen bij de P adsorptie in andosolen wordt aangetoond door de volgende observaties:

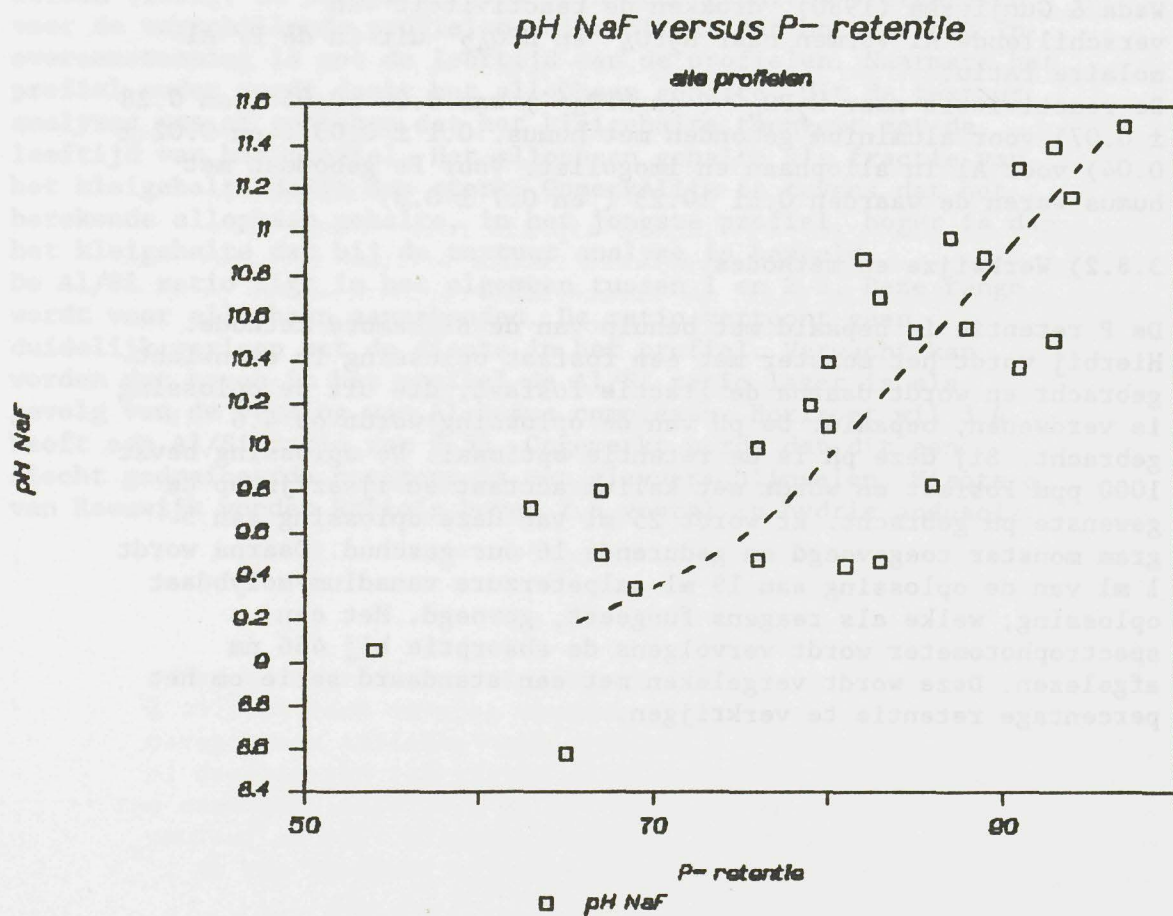
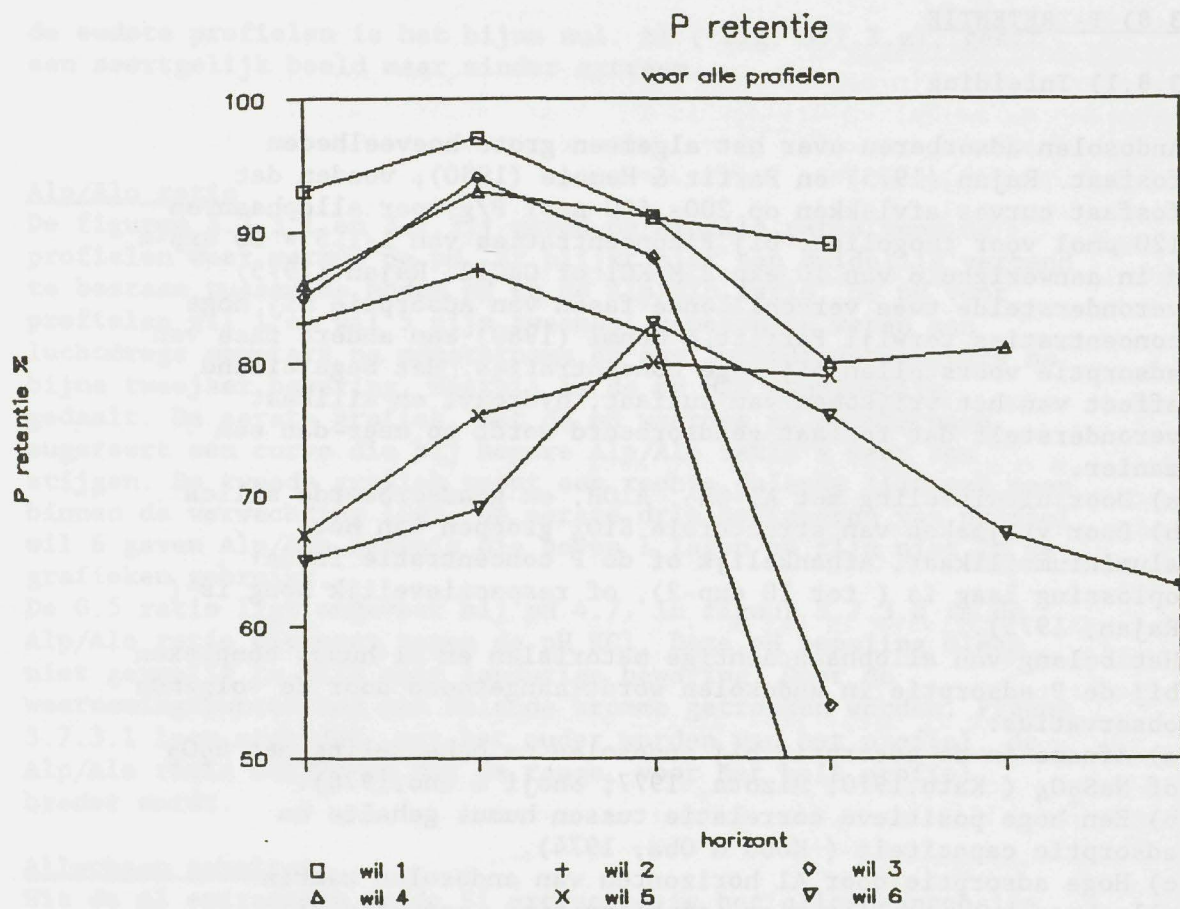
- a) Afname in de adsorptie bij andosolen na behandeling met H_2O_2 of NaS_2O_4 (Kato, 1970; Mizota, 1977; Shoji & Ono, 1978).
- b) Een hoge positieve correlatie tussen humus gehalte en adsorptie capaciteit (Kobo & Oba, 1974).
- c) Hoge adsorptie door Al horizonten van andosolen waarin allophaan en imogoliet niet, of bijna niet, aanwezig zijn (Mizota, 1977; Wada & Gunjigaka, 1980).

Wada & Gunjigaka (1980), drukken de reactiviteit van verschillende Al vormen naar H_2PO_4^- en HPO_4^{2-} uit in de P/ Al molaire ratio.

De reactiviteit naar H_2PO_4^- (en HPO_4^{2-}) was 0.29 ± 0.05 (en 0.28 ± 0.07) voor aluminium gebonden met humus. 0.1 ± 0.03 (en 0.02 ± 0.04) voor Al in allophaan en imogoliet. Voor Fe gebonden met humus waren de waarden 0.61 ± 0.23 (en 0.7 ± 0.3)

3.8.2) Werkwijze en methodes

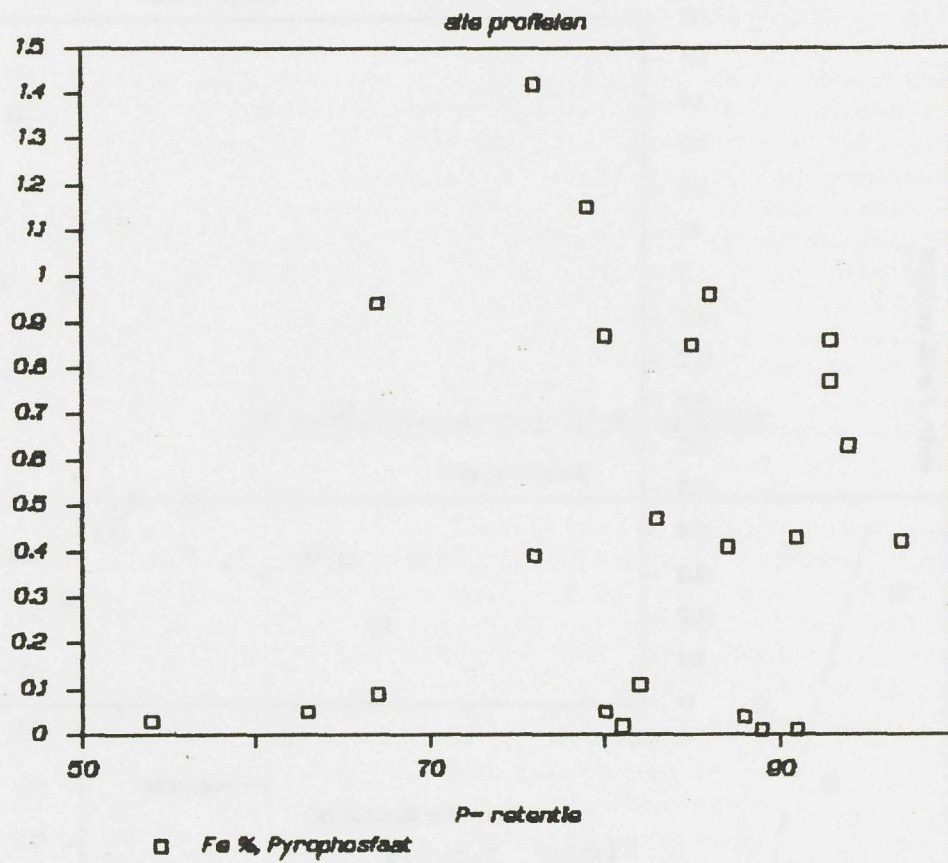
De P retentie is bepaald met behulp van de Blakemore methode. Hierbij wordt het monster met een fosfaat oplossing in evenwicht gebracht en wordt daarna de fractie fosfaat, die uit de oplossing is verdwenen, bepaald. De pH van de oplossing wordt op 4.6 gebracht. Bij deze pH is de retentie optimaal. De oplossing bevat 1000 ppm Fosfaat en wordt met kalium acetaat en ijsazijn op de gewenste pH gebracht. Er wordt 25 ml van deze oplossing aan 5 gram monster toegevoegd en gedurende 16 uur geschud. Daarna wordt 1 ml van de oplossing aan 19 ml salpeterzure vanadium-molybdaat oplossing, welke als reagens fungeert, gevoegd. Met een spectrophotometer wordt vervolgens de absorptie bij 466 nm afgelezen. Deze wordt vergeleken met een standaard serie om het percentage retentie te verkrijgen.



Figuur 3.8.3.b

P retentie versus Fe %, Pyrophosfaat

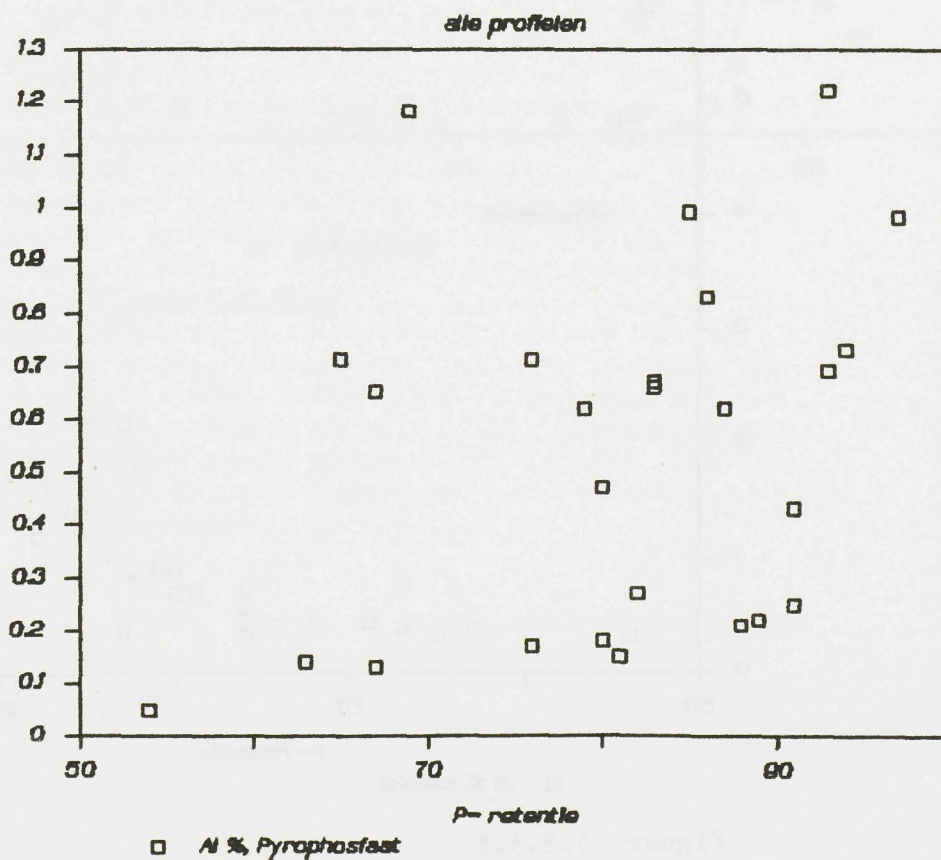
extr. Fe %, Pyrophosfaat



Figuur 3.8.3.c

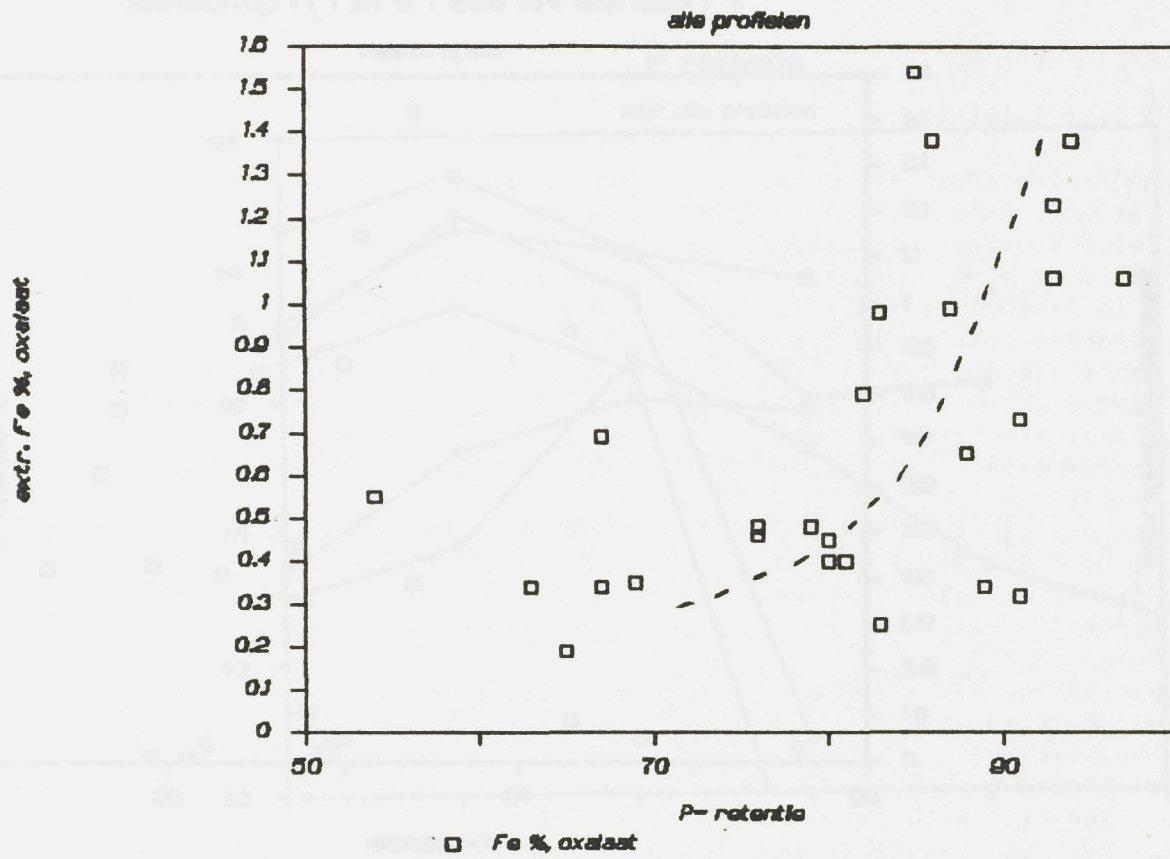
P retentie versus Al %, Pyrophosfaat

extr. Al %, Pyrophosfaat



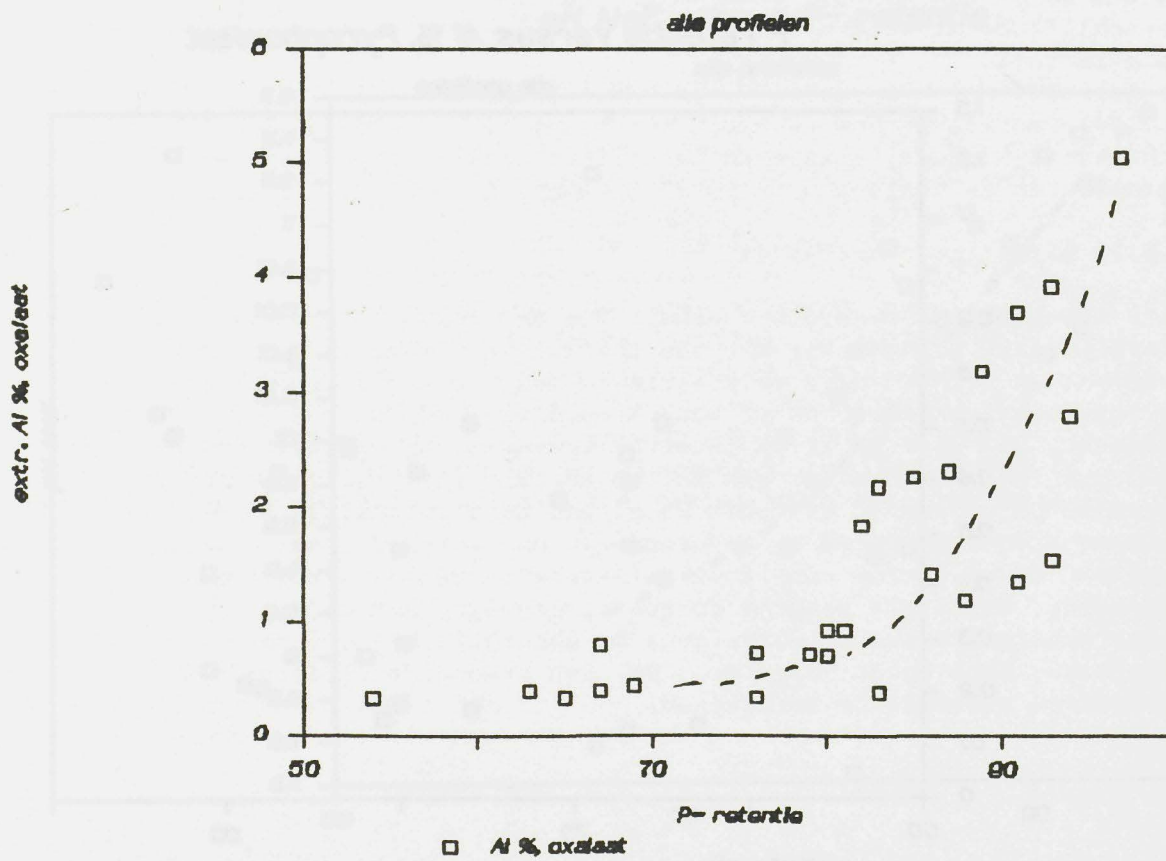
Figuur 3.8.3.d

P retentie versus Fe %, oxalaat



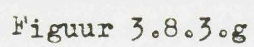
Figuur 3.8.3.e

P retentie versus Al %, oxalaat



Figuur 3.8.3.f

alle profeten



3.8.4) Discussie.

Het verloop van de P retentie voor de profielen volgt in grote lijnen het beeld van de oxalaat extraheerbare Al en Fe gehaltes. Fig. 3.8.3.a geeft dit verloop weer. De P- retentie daalt naarmate het profiel ouder is. Opvallend zijn de zeer lage waarden voor de onderste lagen uit de profielen wil 2 en wil 3. Opgemerkt wordt dat het hier slecht ontwaterde horizonten betreft met gley verschijnselen. In figuur 3.8.3.b is de pH NaF uitgezet tegen de P- retentie. Er blijkt een duidelijke relatie te bestaan tussen deze twee bepalingen. Deze relatie is niet aanwezig tussen de P- retentie en het met pyrofosfaat extraheerbaar Al en Fe (fig. 3.8.3.c-d). Het, in de inleiding genoemde, belang van Al-humus complexen voor de P- retentie, wordt hier dus niet bevestigd. Oxalaat extraheerbaar Al, Fe en Si zijn daarentegen wel goed gecorreleerd met de P- retentie (fig. 3.8.3.e.g). Vooral Al geeft een duidelijk beeld. Voor Fe is de spreiding groter. Opvallend is dat extraheerbaar Si bijna niet voorkomt bij P- retenties lager dan 80 %. Boven deze waarde stijgt het echter sterk met de toename van de P- retentie. De Si is afkomstig uit amorf kleimineralen. Dat betekent dat, in deze gronden, met name de amorf kleien hoge P-retentie percentages veroorzaken. Al- en Fe- humuscomplexen blijken hier geen rol van betekenis te spelen.

— opoi de lage Al_p er eens uit

— Pyrophosphorische data erratic & erroneus

3.9) VARIABLELE LADING

3.9.1) Inleiding

De elektrochemische eigenschappen van minerale oppervlakken, welke een variabele lading kunnen ontwikkelen als gevolg van verschillen in de ionencompositie van de oplossing waarin ze zich bevinden, zijn al lange tijd door oppervlakte chemici bestudeerd. Hoewel er al vroeg onderzoek is gewijd aan variabele lading in bodems (Matson, 1931; Schofield, 1949; Summer, 1963), is pas gedurende de laatste decade theorie voor ladingsvorming onder atmosferische omstandigheden, toegepast voor bodem systemen (Bowden et al, 1980). Tot voor kort heeft de bodemchemie zich geconcentreerd op de theorie vorming van de constante kleilading (Bolt, 1967), die overheerst in de bodems van de gematigde streken. Een verhoogde interesse voor bodems met variabele lading is ontstaan met de agrarische ontwikkeling van sterk verweerde bodems in de tropen. Bij het begrip 'variabele lading' in bodem systemen, spelen een aantal parameters een rol.

'Type van adsorptie ionen'

In principe is elk geadsorbeerde ion onderhevig aan dezelfde fundamentele krachten als de andere ionen. Echter, de plaats waar een ion adsorbeert aan het vaste stof/ water elektrolyet oppervlak, en de grootte van de krachten die de adsorptie bewerkstelligen, zijn karakteristiek voor het ion en het oppervlak. Men kan experimenteel twee typen van adsorberende ionen onderscheiden; te weten deze welke adsorberen wanneer het oppervlak niet geladen is (ladende ionen), en deze welke alleen adsorberen aan een geladen oppervlak (niet ladende ionen) (Bowden et al, 1980). Er zijn twee typen ladende ionen. Als ze onderdeel zijn van de vaste fase en/ of de oplossing staan ze bekend als "potentiaal determinerende ionen". Andere ionen kunnen echter ook het oppervlak laden. Zulke ionen staan bekend als "specifiek geadsorberende ionen".

'oppervlakte lading'

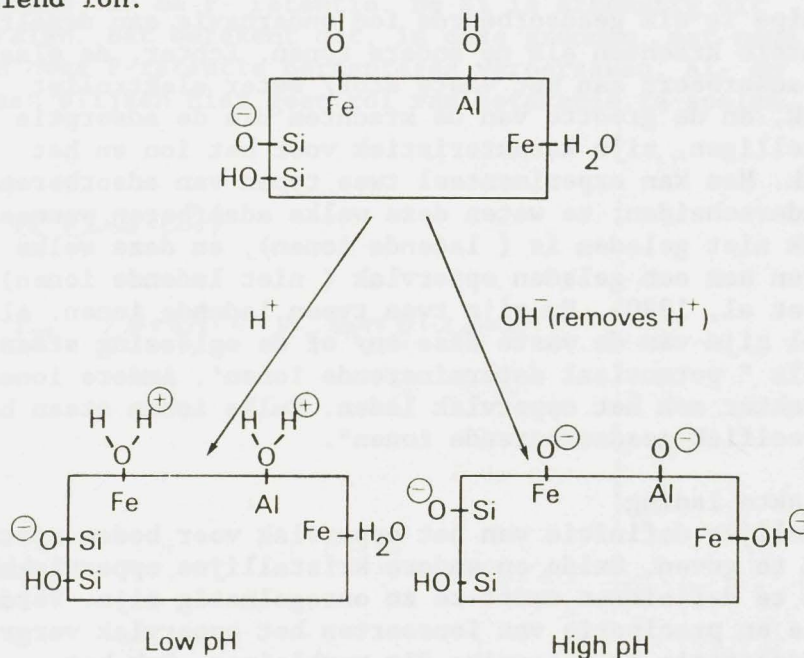
Een duidelijke definitie van het oppervlak voor bodem systemen is moeilijk te geven. Oxide en andere kristallijne oppervlakken zijn moeilijk te definiëren omdat ze zo onregelmatig zijn. Verder kan adsorptie en precipitatie van ionsoorten het oppervlak vergroten terwijl desorptie en oplossing dit verkleinen. Ook het onderscheid tussen potentiaal determinerende en specifiek geadsorbeerde ionen maakt een duidelijke definitie moeilijk. Als potentiaal determinerende ionen adsorberen, in contact met vaste fase ionen, worden zij gezien als onderdeel van het oppervlak. Specifiek adsorberende ionen, daarentegen, worden hierbij als oplossings ionen gezien. Bowden et al. (1980), stelt dat beide typen ionen sterk kunnen worden geadsorbeerd, en definieert de oppervlakte lading als de netto lading aan het oppervlak die niet tot de diffusie laag behoort.

'de PZC en IEPS'

Het ladingsnulpunt (pzc), is die pH waarbij de nettolading van alle ladingsbronnen gelijk is aan nul (Parks, 1967; IUPAL, 1972). Omdat zowel potentiaal determinerende ionen als specifiek adsorberende ionen onderdeel kunnen worden van de vaste fase, volgt dat in deze definitie van de pzc, de diffusie lading (od), dan gelijk is aan nul. Deze definitie is in conflict met de

terminologie van de ' International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), die de $od = 0$ toestand definiëren als het isoëlektrisch punt (iep). Parks (1967) definieerde het isoëlektrisch punt van de vaste fase als die pH waarbij de som van de ladingen, veroorzaakt door adsorptie van potentiaal bepalende ionen (H^+ en OH^- voor het oxide oppervlak), gelijk is aan nul. Als de toestand van de oplossing zo is dat de pzc en iep gelijk zijn (geen specifieke ionen adsorptie), dan vormt dit de "pristine point of zero charge" (ppzc). Deze kan worden gebruikt als een referentie punt bij verschuivingen van de pzc en iep, wanneer specifiek adsorberende ionen aan het systeem worden toegevoegd.

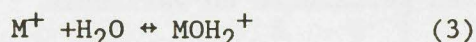
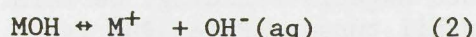
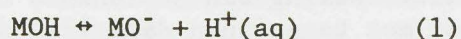
In de bodem wordt variabele lading vooral geleverd door metaaloxiden, allophaan en organische stof. Variabele lading bij minerale deeltjes ontstaat door adsorptie van ionen aan het oppervlak. De nettolading wordt hierbij bepaald door de lading van het ion dat in overmaat geadsorbeerd wordt, het zgn. potentiaal bepalend ion.



Figuur 3.9.a, ladingsvorming aan bodemdeeltjes bij lage en hoge pH.

De belangrijkste zijn H^+ en OH^- ionen. Worden er relatief veel H^+ ionen geadsorbeerd (bij lage pH zijn er veel aanwezig), dan krijgt het oppervlak een positieve lading. Zijn er relatief veel OH^- ionen aanwezig dan krijgt het oppervlak een netto negatieve lading. Worden er ongeveer evenveel OH^- als H^+ ionen geadsorbeerd dan is de netto lading gelijk aan 0. De pH waarbij dit gebeurt heet het "Point of Zero Charge", of pH_0 . Organische stof kan worden voorgesteld als $R-OH$ (Bolt, 1979), waarbij R een polymeerketen voorstelt. De H kan, onder invloed van de omgeving, in meer of mindere mate dissociëren. Bij sterke dissociatie (hogere pH) neemt de negatieve lading (en de CEC) van de organische stof toe. Organische stof heeft praktisch altijd een negatieve lading omdat de pH_0 voor de meeste organische stoffen zeer laag is. Omdat organische stof in Andosolen een bijzondere rol speelt is het ook van groot belang voor de variabele ladings-

eigenschappen in deze gronden. Aan oxides vormen zich gehydroxyleerde oppervlakken. Lading kan zich hier ontwikkelen door amphoterische dissociatie of door adsorptie van H^+ en OH^- ionen. Deze reacties kunnen als volgt worden geschreven:



De aanwezigheid van M^+ oppervlakken is erg klein zodat de vorming van negatieve en positieve oppervlakken vooral door reacties (1) en (2) worden veroorzaakt.

Het cation M, met een lading van 4 of minder, is normaal gesproken octaëdrisch of tetraëdrisch gecoördineerd met O in de oxide structuur. Als gevolg hiervan delen de O ionen in het oxide kristal hun lading met verschillende cationen. Omdat het oppervlakte OH^- slechts gecoördineerd is met één cation zal de grootte van de negatieve lading afhangen van de structuur. De ladings grootte aan de adsorptie vlakken zal dus per plaats variëren.

In gematigde streken overheersen kristallijne kleien met constante lading terwijl in verweerde tropische bodems vaak oxides en gehydrateerde oxides domineren. Hoewel een van de twee typen oppervlakte kan overheersen zullen ze altijd samen voorkomen als gevolg van :

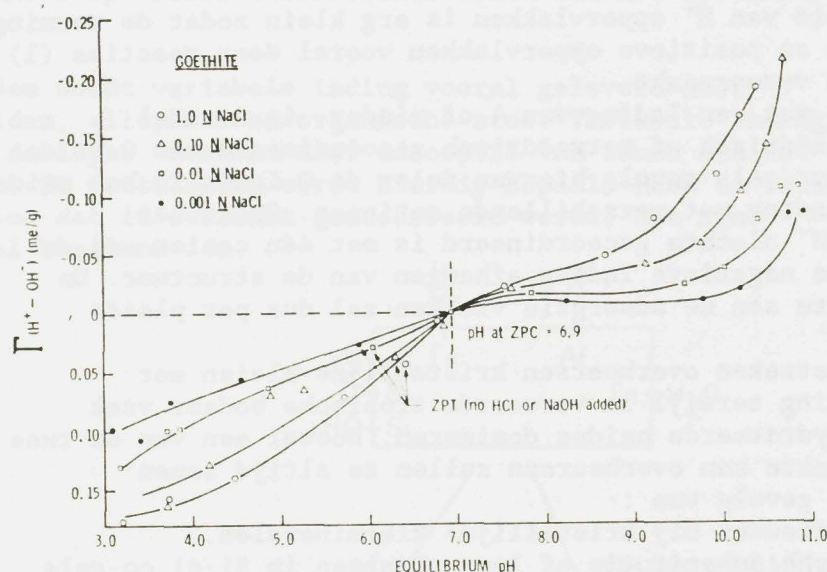
- 1) Rand effecten bij kristallijne kleimineralen.
- 2) Isomorphe substitutie of lege plaatsen in Si-Al co-gels.
- 3) Oxide coatings of tussen lagen bij kristallijne kleimineralen.

Randen van kristallijne kleimineralen zijn niet volledig gecoördineerd, op dezelfde manier als oxide oppervlakken. Deze randen adsorberen H^+ en OH^- ionen om gehydroxyleerde oppervlakken te vormen die op hun beurt elektrische lading vormen door amphoterische associatie of dissociatie. Omdat alle kleimineralen die randen hebben bevatten ze altijd zowel vaste als variabele lading. Bij 2:1 kleimineralen vormen de randen echter slechts 1 % van het oppervlak. Variabele lading is hier dus van ondergeschikt belang. Bij 1:1 kleimineralen is het oppervlak dat variabele lading kan vormen groter terwijl de hoeveelheid intrinsieke lading, per oppervlakte eenheid, veel kleiner is. Deze intrinsieke lading kan ook aanwezig zijn in amorfe Si-Al co-gels als gevolg van isomorphe substitutie (Parks, 1967). Zulke lading is aangetoond in X-ray amorfe vulkanische as gronden (Espinoza, 1975).

Omdat de variabele lading sterk afhankelijk is van de pH wordt hij ook wel pH- afhankelijke lading genoemd. Hij is echter ook afhankelijk van andere factoren als de electrolyt concentratie, valentie van geadsorbeerde ionen en diëlectrische constante van de oplossing.

De aanwezigheid van tegenionen beïnvloedt de lading die kan ontstaan als gevolg van adsorptie van potentiaal determinerende ionen. Als het elektrochemisch potentiaal van de tegenionen hoog is kunnen potentiaal-determinerende ionen makkelijker adsorberen. De oppervlakte lading aan beide zijden van het zpc is daarom hoger bij hogere ionsterktes dan bij lage ionsterktes. De curves van de netto oppervlakte lading versus de pH zijn daarom steiler

bij hoge zoutconcentraties. De aanwezigheid van een permanente negatieve lading resulteert in een titratie curve waarbij de PZC een lagere pH heeft dan de ZPT. Het ZPT ('Zero Point of Titration'), geeft de lading bij bodem pH. Het verschil tussen ZPT en PZC wordt veroorzaakt door uitwisseling van H^+ ionen , die tijdens de titratie zijn toegevoegd, met tegenionen die geassocieerd zijn met de permanente negatieve lading. De vorm van de titratie curve, en het verschil tussen ZPT en PZC is afhankelijk van de verhouding tussen permanente en variabele lading.



Figuur 3.9.b, voorbeeld van titratiecurve. (Uit: Dixon & Weed, 1980).

De pH van het ZPC voor een bepaalde oxide zal afhangen van de relatieve basische en zure eigenschappen van de oplossing (de Bruyn & Agar, 1962). Deze zure en basische eigenschappen zijn afhankelijk van de cation grootte, valentie, gehydrateerde staat van de vaste stof en de geometrische ordening van de ionen (Parks, 1965). Sterk amphoteric oxides als Fe_2O_3 en Al_2O_3 hebben ZPC's rond een neutrale pH terwijl een zuur oxide als SiO_2 een ZPC heeft bij lage pH waarden (Parks, 1967). De ZPC van een mengsel van verschillende componenten, zoals in bodems, zal een complexe functie van de betrokken componenten zijn. In veel gevallen zal organische stof, met een lage ZPC, de ZPC van de bodem ook verlagen.

De ladingsgrootte in bodems met variabele lading is van belang omdat het de retentie van belangrijke nutriënten als K^+ en NO_3^- beïnvloed. Het is in mindere mate van belang voor ionen als fosfaat die zelfs aan negatief geladen Al- en Fe- oppervlakten kunnen adsorberen.

3.9.2) Werkwijze en methoden

Voor dit onderzoek zijn op twee manieren variabele ladingseigenschappen voor verschillende horizonten bepaald. In de eerste plaats zijn de zpc en ladingscapaciteit voor enkele horizonten bepaald volgens de gangbare procedures. Daarna is gekeken naar het 'korte termijn zouteffect' rond het zpc.

Bepaling PZSE, PZC en AEC/ CEC.

De gebruikte methode is die van Gillman en Uehara (1980), vervolgens gewijzigd door Gillman (1984) en tenslotte aangepast door Schuthaus en Sparks (1986) en Meyer en Buurman (1987). Er zijn een aantal horizonten uit de chronosequentie geselecteerd voor deze bepalingen.

		leeftijd					
		1	2	3	4	5	6
A			2.2		4.1	5.1	6.1
B		1.4		3.3	4.3		6.3

In de tabel staat de relatieve ouderdom van de profielen aangegeven en het soort horizont (A of B horizont).

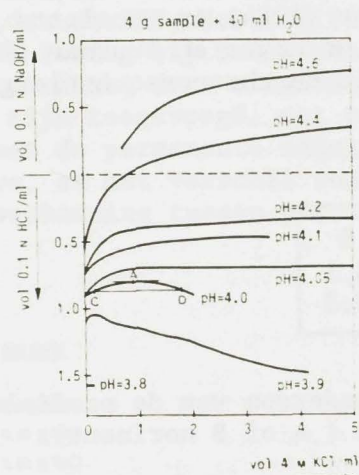
De luchtdroge monsters worden gezeefd met een 0.5 mm zeef en vervolgens gehomogeniseerd. Voor elke horizont wordt er 6 maal 3 gram monster in 50 ml buizen gedaan. Hieraan wordt 30 ml 0.1 M CaCl_2 toegevoegd om het monster met Ca en Cl te verzadigen. Na twee uur schudden wordt het monster 3 maal gewassen met 0,002 M CaCl_2 . Voor 5 buizen wordt een pH range tussen 3 en 6 ingesteld met behulp van 0.1 N HCl en ± 0.031 N CaOH_2 . Het volume toegevoegd zuur/base wordt geregistreerd. Onder geregeld schudden worden de monsters in 3 dagen op evenwicht gebracht. Aan de zesde buis wordt geen zuur/base toegevoegd. Na drie dagen wordt de pH(0.002) bepaald. Vervolgens wordt 0.75 ml 2 M CaCl toegevoegd en wordt, na 3 uur schudden, de pH (0.05) gemeten. De toegevoegde hoeveelheid zuur/base wordt uitgezet tegen de pH waardes van beide zoutconcentraties voor de bepaling van het " Point of Zero Salt Effect".

De monsters worden gecentrifugeerd en het supernatant wordt afgeheveld voor de bepaling van Ca, Cl, Al en Fe. Gewichten van de buizen worden geregistreerd voor de bepaling van het, in het monster achtergebleven, vocht.

Vervolgens worden de monsters twee maal gespoeld met 1 M NH_4NO_3 om de Ca, Cl, Al en Fe van het residu te verwijderen. Ook van deze oplossing worden de ionen gemeten voor de bepaling van de CEC en AEC en het "point of Zero Net Charge" (PZNC).

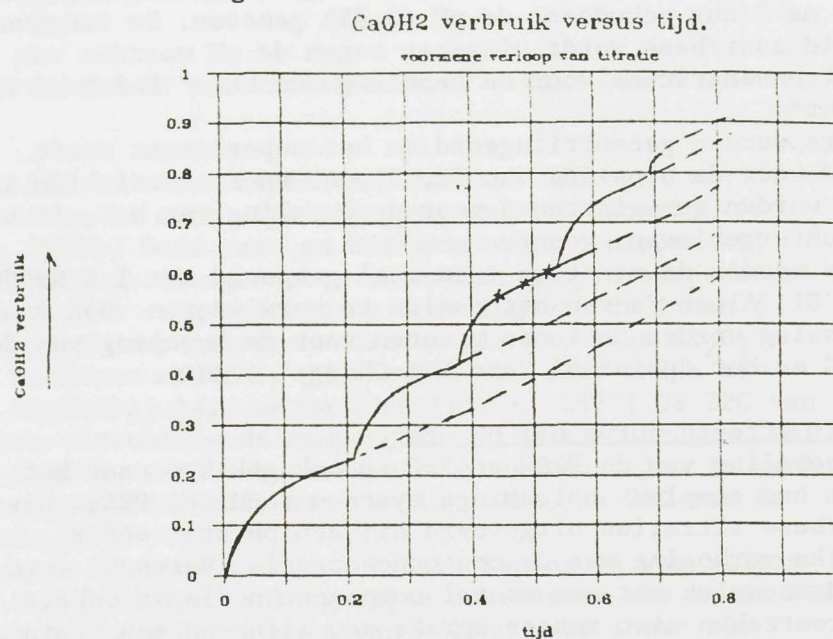
" Zero Salt Effect" curve bij pH stat.

Naast de bepaling van de PZSE en PZC is ook gekeken naar het gedrag van het complex- oplossings systeem rond het PZSE. Hiertoe zijn zuur/base titraties uitgevoerd bij een pH stat onder geleidelijke verhoging van de zoutconcentratie. Verwacht werd dat in een bodemcomplex met een aantal componenten die variabele lading veroorzaken niet zozeer sprake zou zijn van een 'Point of Zero Salt Effect' danwel van een 'Curve of Zero Salt Effect' (CZSE). Deze curve is een functie tussen de pH en de KCL molariteit. Onderstaande figuur geeft een overzicht van een metingen bij verschillende pH stat waardes voor een bodem uit NW Spanje (Meijer & Buurman.1987). Te zien is dat bij bepaalde pH stat waardes de pH in eerste instantie een stijgende en later een dalend verloop heeft. De top van zo'n curve geeft een PZSE. Verbinding van deze toppen geeft de CZSE.



Figuur 3.9.c CZSE in een grafiek van zuur/base consumptie versus zoutconcentratie voor verschillende pH stat waarden. (Uit Meijer & Buurman, 1987).

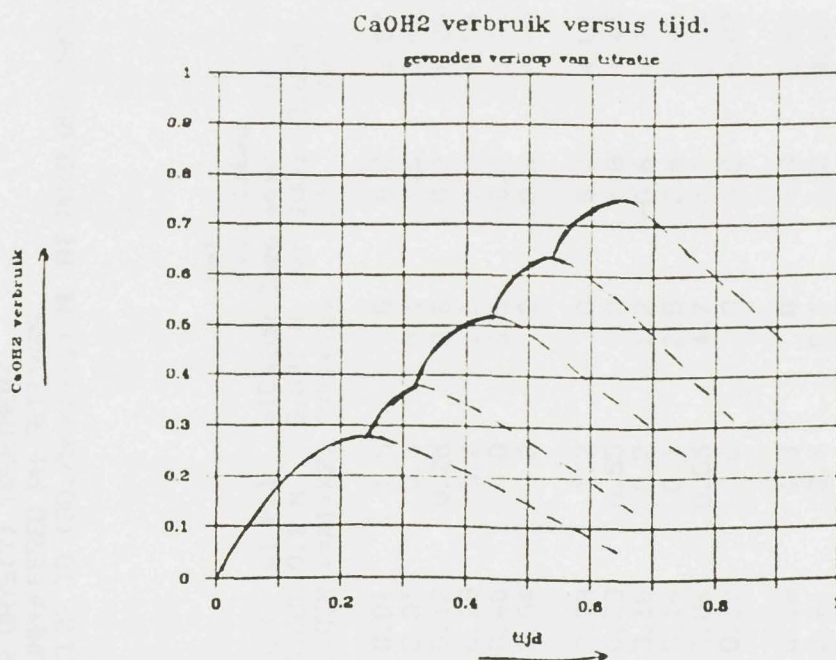
Op basis van dit experiment zijn voor een aantal monsters met een automatische titrator titraties uitgevoerd voor een aantal pH stat. waarden rond PZSE, zoals gevonden in de batch experimenten. Er werd een zuur/base verbruik tegen de tijd verwacht zoals gegeven in onderstaande figuur.



Figuur 3.9.d Verwachte zuur/base verbruik versus tijd.

Tijdas begint te tellen op het moment dat de pH stat is bereikt en zout wordt toegevoegd. Na toevoeging van zout zakt de pH tijdelijk en wordt door de autoburette weer base toegevoegd om de pH stat. te herstellen. Er werd rekening gehouden met drift naar lagere pH waarden. Deze drift kan worden gemeten door na herstel van de pH stat. het base verbruik voor een aantal verschillende tijdstippen te meten (zie kruisjes op curve). De stippellijnen geven de drift weer. Verwacht werd dat het zout effect na een

aantal zouttoevoegingen zou afnemen en tenslotte zou omkeren wat het PZSE geeft voor de betreffende pH stat. Het zuur base verbruik versus de zoutconcentratie kan worden gevonden door registratie van de zouttoevoeging en het zuur/base verbruik voor het herstel van de pH stat. (afstand tussen de stippellijnen). Echter voor deze serie monsters werd een drift naar hogere pH waarden gevonden met als gevolg dat de zuur/base versus tijd grafiek er als volgt uit kwam te zien.



Figuur 3.9.e, gevonden drift in grafiek zuur/base verbruik versus tijd.

Uit deze grafiek valt af te leiden dat na herstel van de pH stat. de pH verder stijgt als gevolg van drift. Om de drift te kunnen meten zou op het moment dat de pH stat. wordt bereikt het CaOH₂ reservoir verwisseld moeten worden voor een HCl reservoir. Dit neemt echter teveel tijd in beslag en vereist een aantal handelingen die tot grote meetfouten zou kunnen leiden.

Er is daarom besloten om met één reservoir te werken en direct na het bereiken van de pH stat. zout toe te voegen. Op deze manier kan de drift niet worden berekend en zorgt voor een systematische fout in de uitkomsten.

Om deze systematische fout te verkleinen kan de drift worden geschat door een nieuwe titratie. Aangenomen wordt dat de drift niet afhankelijk is van de zoutconcentratie (d.w.z. in de grafiek lopen de stippellijnen parallel) en alleen afhankelijk van de tijd. De titratie wordt dan herhaald waarbij geen zout toegevoegd wordt maar alleen zuur ter compensatie voor de drift bij een bepaalde pH stat. Dit zuurverbruik kan worden opgeteld bij het baseverbruik uit de voorgaande titratie.

Voor het bepalen van de "Zero Salt Effect" curve van een bodem suspensie bij pH stat, is de procedure gevolgd als gegeven door Meijer en Buurman (1987). De gebruikte apparatuur bestaat uit een Radiometer pH meter, een titrator en een 2.5 ml automatische buret met verwisselbare reservoirs. De reservoirs zijn gevuld met resp. 0.1 N HCl en 0.038 N CaOH₂.

4 gram van het monster wordt afgewogen en in een 100 ml plastic beker gedaan. Hieraan wordt 40 ml water toegevoegd. De suspensie wordt continu met een magnetische roerder geroerd. De uitgangs pH wordt na ongeveer 3 minuten afgelezen. Dan wordt zuur/ base toegevoegd om het monster naar de ingestelde pH stat te brengen. Het zuur/ base verbruik wordt in vaste tijdsintervallen genoteerd. Als de pH stat ongeveer op evenwicht is (10-15 min.) wordt een kleine hoeveelheid zout toegevoegd.



Figuur 3.3.4 pH-stat experiment met een monster van 4 gram.

De pH-stat experimenten zijn uitgevoerd met vier verschillende monsters. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel. De pH-stat experimenten zijn uitgevoerd met een monster van 4 gram. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel. De pH-stat experimenten zijn uitgevoerd met een monster van 4 gram. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel.

Figuur 3.3.5 pH-stat experiment met een monster van 4 gram.

Tijdna begint de pH-stat experimenten met een monster van 4 gram. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel. De pH-stat experimenten zijn uitgevoerd met een monster van 4 gram. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel. De pH-stat experimenten zijn uitgevoerd met een monster van 4 gram. De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabel.

Batch titration and CEC/AEC experiments on four soil samples from Costa Rica
by Wilbert Dooremolen, July, 3, 1989
Agricultural University
Department of Soil Science and Geology
P.B. 37, 6700 AA Wageningen, The Netherlands

ANALYSIS OF "EQUILIBRIUM 0.05 M CaCl₂" SOLUTION AFTER FOUR DAYS(?) TREATMENT
OF 3 G (0.1 M CaCl₂ - SATURATED) SOIL SAMPLES AT VARIOUS UNBUFFERED PH-SETTINGS
[SWITCH FROM TREATMENT WITH (30+X₁+Y₁) ML AT PH(0.002M CaCl₂) TO (30.75+X₁+Y₁) ML AT PH(0.05M CaCl₂)
AFTER 4 DAYS.

Sample code	ml HCl 0.1 N (=X ₁)	net calculated			pH ("0.002M") (1)	pH ("0.05M") (1)	dpH to 0.05M (2)	ml HCl 0.1 N (=X ₁ +X ₂)	net calculated			pH (0.05M) (2)
		mlCa(OH) ₂ meq 0.031 N (=Y ₁)	acid per 100g (1)						mlCa(OH) ₂ meq 0.031 N (=Y ₁ +Y ₂)	acid per 100g (2)		
6.1f	0.85	0	2.8	3.83	3.84	0.01	1.5	0	5.0	3.67		
6.1e	0.3	0.1	0.9	4.06	4.05	-0.01	0.5	0.1	1.6	3.93		
6.1d	0.25	0.6	0.2	4.34	4.22	-0.12	0.25	0.6	0.2	4.26		
6.1b	0.2	1.1	-0.5	4.61	4.33	-0.28	0.2	1.6	-1.0	4.54		
6.1a	0	1.5	-1.6	4.92	4.52	-0.40	0	3.5	-3.6	5.54		
6.1c	0	0	0.0	4.26	4.22	-0.04	0	0	0.0	4.60		
4.3f	1.2	0	4.0	3.84	4.07	0.23	1.7	0	5.7	4.03		
4.3e	0.45	0	1.5	4.15	4.38	0.23	0.55	0	1.8	4.45		
4.3d	0.2	0.2	0.5	4.32	4.50	0.18	0.2	1.2	-0.6	4.71		
4.3b	0.1	0.8	-0.5	4.64	4.78	0.14	0.1	2.8	-2.6	5.40		
4.3a	0.05	1.7	-1.6	4.92	4.96	0.04	0.05	4.7	-4.7	5.64		
4.3c	0	0	0.0	4.50	4.69	0.19	0	0	0.0	4.83		
6.3f	0.8	0	2.7	3.68	3.86	0.18	1.3	0	4.3	3.81		
6.3e	0.3	0.1	0.9	3.83	4.04	0.21	0.4	0.1	1.2	4.10		
6.3c	0.1	0.8	-0.5	4.12	4.33	0.21	0.1	0.8	-0.5	5.10		
6.3b	0.05	1.3	-1.2	4.25	4.55	0.30	0.05	3.3	-3.2	5.44		
6.3a	0	1.8	-1.9	4.70	4.81	0.11	0	4.8	-5.0	5.70		
6.3d	0	0	0.0	3.94	4.20	0.26	0	0	0.0	4.78		
5.1f	1.4	0	4.7	4.09	4.23	0.14	1.9	0	6.3	4.00		
5.1e	0.7	0	2.3	4.36	4.55	0.19	0.8	0	2.7	4.48		
5.1d	0.1	0	0.3	4.85	4.91	0.06	0.1	0	0.3	4.90		
5.1c	0.05	0	0.2	5.14	5.17	0.03	0.05	1	-0.9	5.34		
5.1a	0	0.4	-0.4	5.36	5.33	-0.03	0	1.9	-2.0	5.80		
5.1b	0	0	0.0	5.23	5.23	0.00	0	0	0.0	5.27		

Tabel 3.9.3.a

*****"0.05 M CaCl2 EQUILIBRIUM SOLUTION"*****

Total vol. (ml)	(1H) calc.	(1/2Ca)	(1/2Fe)	(1/3Al)	(1Cl)	Excess cations	(Fe)/ (Fe+Al) %	(Fe+Al) extract. mmol/m ³	Titration curve corr. and uncorr. for diss. Fe,Al (1st+2nd extraction) acid(corr)acid(uncorr) -----meq/100g-----	
30.75										
			in mmoleq/m ³							
32.25	214	89380	68	2154	123550	-31700	4.5	752	4.3	7.8
31.35	117	103560	329	777	156506	-51558	38.8	424	0.2	2.5
31.60	55	88960	400	188	132164	-42361	76.1	263	-1.1	0.4
32.55	29	82900	171	4	156640	-73450	98.5	87	-2.2	-1.5
34.25	3	81940	21	0	138554	-56580	100.0	11	-5.6	-5.2
30.75	25	86980	229	0	129386	-42037	100.0	115	-0.7	0.0
32.45	93	87480	14	1521	129786	-40671	1.4	514	6.5	9.7
31.30	35	89460	11	133	130118	-40473	11.0	50	2.3	3.3
32.15	20	84260	11	47	129910	-45567	26.0	21	-0.7	-0.1
33.65	4	80900	7	59	123716	-42743	15.1	23	-3.5	-3.1
35.50	2	77180	7	28	121630	-44409	27.3	13	-6.7	-6.3
30.75	15	86620	11	0	139024	-52373	100.0	6	-0.4	0.0
32.05	155	81360	11	1852	141050	-57667	0.9	623	4.0	7.0
31.25	80	83800	14	778	154514	-69835	2.6	266	0.5	2.1
31.65	8	79340	7	209	120068	-40501	4.8	73	-1.6	-1.0
34.10	4	73620	7	411	84650	-10605	2.5	141	-5.3	-4.4
35.55	2	75620	4	192	90934	-15114	3.0	66	-7.5	-6.8
30.75	17	87000	7	497	95720	-8196	2.1	169	-0.8	0.0
32.65	100	84960	25	538	101040	-15405	6.5	192	9.1	11.0
31.55	33	79540	25	143	95348	-15594	20.8	60	4.1	5.0
30.85	13	82820	21	174	99222	-16184	15.3	69	-0.1	0.7
31.80	5	78060	25	244	97746	-19400	13.3	94	-1.6	-0.7
32.65	2	74000	14	127	92378	-18228	14.2	49	-3.1	-2.4
30.75	5	78780	414	109	101754	-22239	85.1	243	-1.2	0.0

AMOUNTS EXPRESSED AS MILLIEQUIVALENTS PER 100G SAMPLE (BASED ON 3G SAMPLE)

1H	1/2Ca	1/2Fe	1/3Al	1Cl	Cation excess	(1/2Fe+1/3Al)	TEMPORARY COLUMN Anion excess or Xprod.	1H consum.	1Cl produc.	1/2Ca produc.	1/2Ca-pro minus Cl-prod (1/2Ca-extra)	1Hcons. minus 1/2Ca-ext (1H-extra)
-----mmoleq/100g-----												
0.2	96.1	0.1	2.3	132.8	-34.1	2.4	34.1	4.8	102.5	102.5	-31.7	36.5
0.1	108.2	0.3	0.8	163.5	-53.9	1.3	53.9	1.4	25.3	-6.4	-53.8	55.2
0.1	93.7	0.4	0.2	139.2	-44.6	0.8	44.6	0.2	59.4	5.6	-45.3	45.5
0.0	89.9	0.2	0.0	170.0	-79.7	0.3	79.7	-1.0	35.9	-9.4	-81.0	80.0
0.0	93.5	0.0	0.0	158.2	-64.6	0.0	64.6	-3.6	66.8	-14.2	-68.3	64.6
0.0	89.2	0.2	0.0	132.6	-43.1	0.4	43.1	0.0	55.7	-12.6	-43.5	43.4
									30.1	-13.3		
0.1	94.6	0.0	1.6	140.4	-44.0	1.7	44.0	5.6	102.5	102.5	-40.1	45.7
0.0	93.3	0.0	0.1	135.8	-42.2	0.2	42.2	1.8	25.3	-6.4	-40.6	42.4
0.0	90.3	0.0	0.1	139.2	-48.8	0.1	48.8	-0.6	31.4	-9.2	-49.5	48.9
0.0	90.7	0.0	0.1	138.8	-47.9	0.1	47.9	-2.6	36.1	-13.4	-50.6	48.0
0.0	91.3	0.0	0.0	143.9	-52.6	0.0	52.6	-4.7	35.9	-14.7	-57.3	52.6
0.0	88.8	0.0	0.0	142.5	-53.7	0.0	53.7	0.0	41.3	-16.0	-53.7	53.7
									40.0	-13.7		
0.2	86.9	0.0	2.0	150.7	-61.6	2.0	61.6	4.2	43.9	-15.6	-59.4	63.6
0.1	87.3	0.0	0.8	161.0	-72.7	0.8	72.7	1.1	57.1	-15.3	-72.4	73.6
0.0	83.7	0.0	0.2	126.7	-42.7	0.2	42.7	-0.5	23.8	-19.6	-43.5	43.0
0.0	83.7	0.0	0.5	96.2	-12.1	0.5	12.1	-3.2	-6.4	-22.2	-15.8	12.5
0.0	89.6	0.0	0.2	107.8	-17.9	0.2	17.9	-5.0	5.3	-17.9	-23.1	18.1
0.0	89.2	0.0	0.5	98.1	-8.4	0.5	8.4	0.0	-4.4	-13.3	-8.9	8.9
0.1	92.5	0.0	0.6	110.0	-16.8	0.6	16.8	6.2	1.1	-10.0	-11.2	17.4
0.0	83.6	0.0	0.2	100.3	-16.4	0.2	16.4	2.6	-4.9	-18.9	-14.0	16.6
0.0	85.2	0.0	0.2	102.0	-16.6	0.2	16.6	0.3	-0.8	-17.3	-16.5	16.9
0.0	82.7	0.0	0.3	103.6	-20.6	0.3	20.6	-0.9	0.9	-20.8	-21.7	20.9
0.0	80.5	0.0	0.1	100.5	-19.8	0.2	19.8	-2.0	-2.0	-23.9	-22.0	20.0
0.0	80.7	0.4	0.1	104.3	-22.8	0.7	22.8	0.0	1.8	-21.8	-23.5	23.5

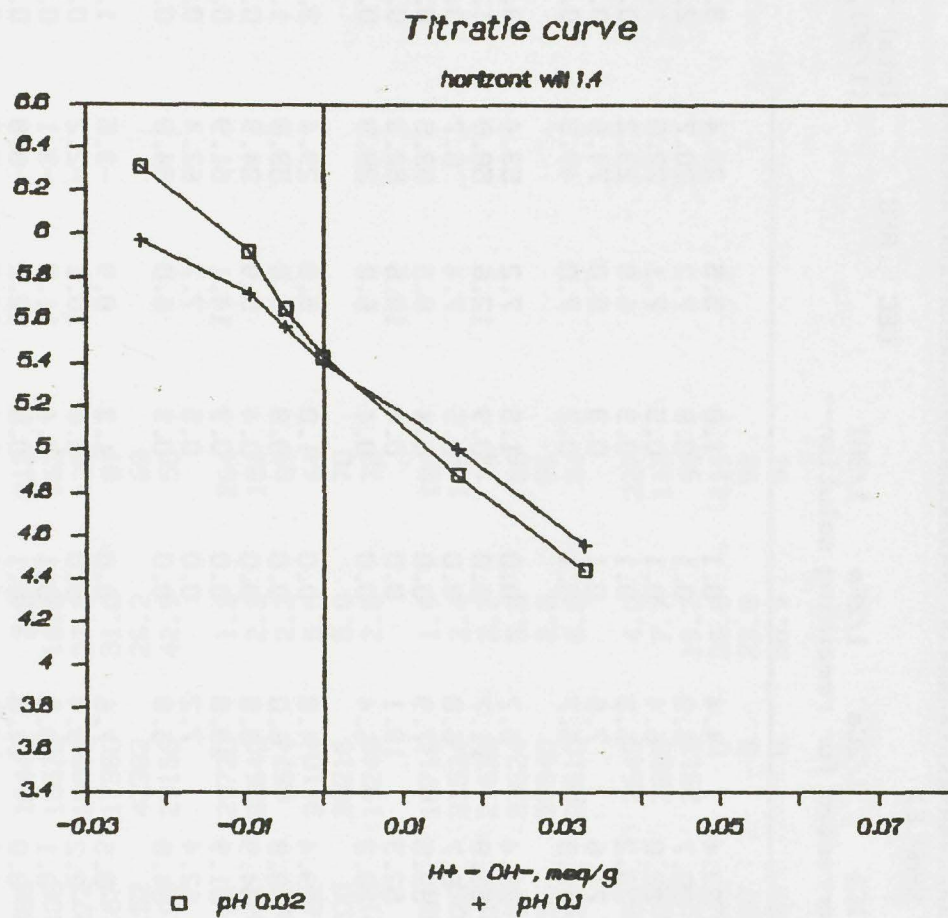
XXXXXXXXXXCOLLECTED 1 M NH4NO3 EXTRACTION LIQUIDSXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Remaining	Total								
"0.05 M volume	pH	(1H)	(1/2Ca)	(1/2Fe)	(1/3Al)	(1Cl)	(Fe)/	(Fe+Al)ex	
CaCl2-sol(ca. 60 ml)		calc.					(Fe+Al)		
-----ml-----			in mmoleq/m^3				%	mmol/m^3	
2.30	60	ERR	ERR	5640	32	588	16442	7.5	212
2.00	60	ERR	ERR	6600	54	406	15572	16.6	162
2.30	60	ERR	ERR	6600	68	272	16050	27.3	125
2.20	60	ERR	ERR	6200	50	167	17350	31.0	81
2.20	60	ERR	ERR	6780	36	152	42382	26.2	69
2.10	60	ERR	ERR	6400	50	100	29158	42.9	58
1.40	60	ERR	ERR	4900	7	781	29720	1.3	264
1.50	60	ERR	ERR	8100	7	441	32640	2.3	151
1.50	60	ERR	ERR	5520	4	261	6574	2.2	89
2.10	60	ERR	ERR	6800	7	182	31104	5.5	64
2.00	60	ERR	ERR	11640	7	200	30216	5.0	70
2.20	60	ERR	ERR	6360	4	210	19248	2.8	72
1.70	60	ERR	ERR	4720	7	531	18716	1.9	181
1.80	60	ERR	ERR	5520	7	428	31534	2.4	146
2.10	60	ERR	ERR	5520	4	216	21638	2.7	74
1.90	60	ERR	ERR	9220	7	187	33624	5.3	66
1.80	60	ERR	ERR	5860	4	236	33940	2.5	81
2.00	60	ERR	ERR	5780	7	151	20610	6.5	54
2.60	60	ERR	ERR	7500	18	654	2645	4.0	227
2.50	60	ERR	ERR	8000	18	325	2885	7.7	117
2.70	60	ERR	ERR	9120	36	220	2913	19.7	91
2.70	60	ERR	ERR	9286	57	246	0	25.8	111
2.70	60	ERR	ERR	10340	43	207	0	23.8	91
2.50	60	ERR	ERR	15080	71	167	0	38.9	91

AMOUNTS EXPRESSED AS MILLIEQUIVALENTS PER 100G SAMPLE (BASED ON 3G SAMPLE)

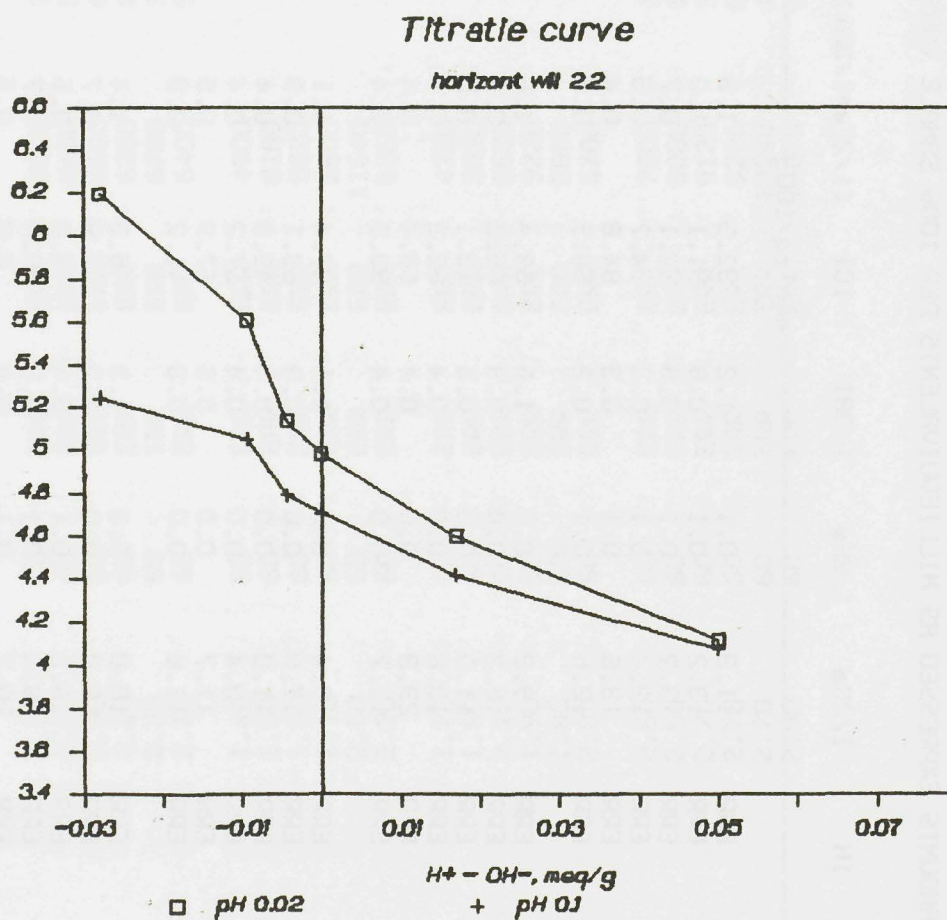
1H										CEC	REC	Total "di: (1/3Al, 1/2Fe+1/3Al)
1H	1/2Ca	1/2Fe	1/3Al	1Cl	(1/2Fe+1/3Al)	1Cl	1/2Ca	1/2Fe	1/3Al			
--corrected for remaining solution--												
-----mmoleq/100g-----												
ERR	11.3	0.1	1.2	32.9	1.3	23.4	4.4	0.1	1.0	5.5	23.4	3.5
ERR	13.2	0.1	0.8	31.1	1.0	20.7	6.3	0.1	0.8	7.2	20.7	2.2
ERR	13.2	0.1	0.5	32.1	0.7	22.0	6.4	0.1	0.5	7.1	22.0	1.5
ERR	12.4	0.1	0.3	34.7	0.5	23.2	6.3	0.1	0.3	6.8	23.2	0.7
ERR	13.6	0.1	0.3	84.8	0.4	74.6	7.6	0.1	0.3	8.0	74.6	0.4
ERR	12.8	0.1	0.2	58.3	0.4	49.3	6.7	0.1	0.2	7.0	49.3	0.7
ERR	9.8	0.0	1.6	59.4	1.6	53.4	5.7	0.0	1.5	7.2	53.4	3.2
ERR	16.2	0.0	0.9	65.3	0.9	58.8	11.7	0.0	0.9	12.6	58.8	1.1
ERR	11.0	0.0	0.5	13.1	0.5	6.7	6.8	0.0	0.5	7.4	6.7	0.6
ERR	13.6	0.0	0.4	62.2	0.4	53.5	7.9	0.0	0.4	8.3	53.5	0.5
ERR	23.3	0.0	0.4	60.4	0.4	52.3	18.1	0.0	0.4	18.6	52.3	0.5
ERR	12.7	0.0	0.4	38.5	0.4	28.3	6.4	0.0	0.4	6.8	28.3	0.4
ERR	9.4	0.0	1.1	37.4	1.1	29.4	4.8	0.0	1.0	5.8	29.4	3.0
ERR	11.0	0.0	0.9	63.1	0.9	53.8	6.0	0.0	0.8	6.8	53.8	1.7
ERR	11.0	0.0	0.4	43.3	0.4	34.9	5.5	0.0	0.4	5.9	34.9	0.7
ERR	18.4	0.0	0.4	67.2	0.4	61.9	13.8	0.0	0.3	14.1	61.9	0.8
ERR	11.7	0.0	0.5	67.9	0.5	62.4	7.2	0.0	0.5	7.7	62.4	0.7
ERR	11.6	0.0	0.3	41.2	0.3	34.8	5.8	0.0	0.3	6.0	34.8	0.8
ERR	15.0	0.0	1.3	5.3	1.4	-3.5	7.6	0.0	1.3	8.9	-3.5	1.9
ERR	16.0	0.0	0.7	5.8	0.7	-2.2	9.4	0.0	0.6	10.1	-2.2	0.9
ERR	18.2	0.1	0.4	5.8	0.5	-3.1	10.8	0.1	0.4	11.3	-3.1	0.7
ERR	18.6	0.1	0.5	0.0	0.7	-8.8	11.5	0.1	0.5	12.2	-8.8	0.9
ERR	20.7	0.1	0.4	0.0	0.5	-8.3	14.0	0.1	0.4	14.5	-8.3	0.7
ERR	30.2	0.1	0.3	0.0	0.5	-8.5	23.6	0.1	0.3	24.1	-8.5	1.2

pH



Figuur 3.9.3.a

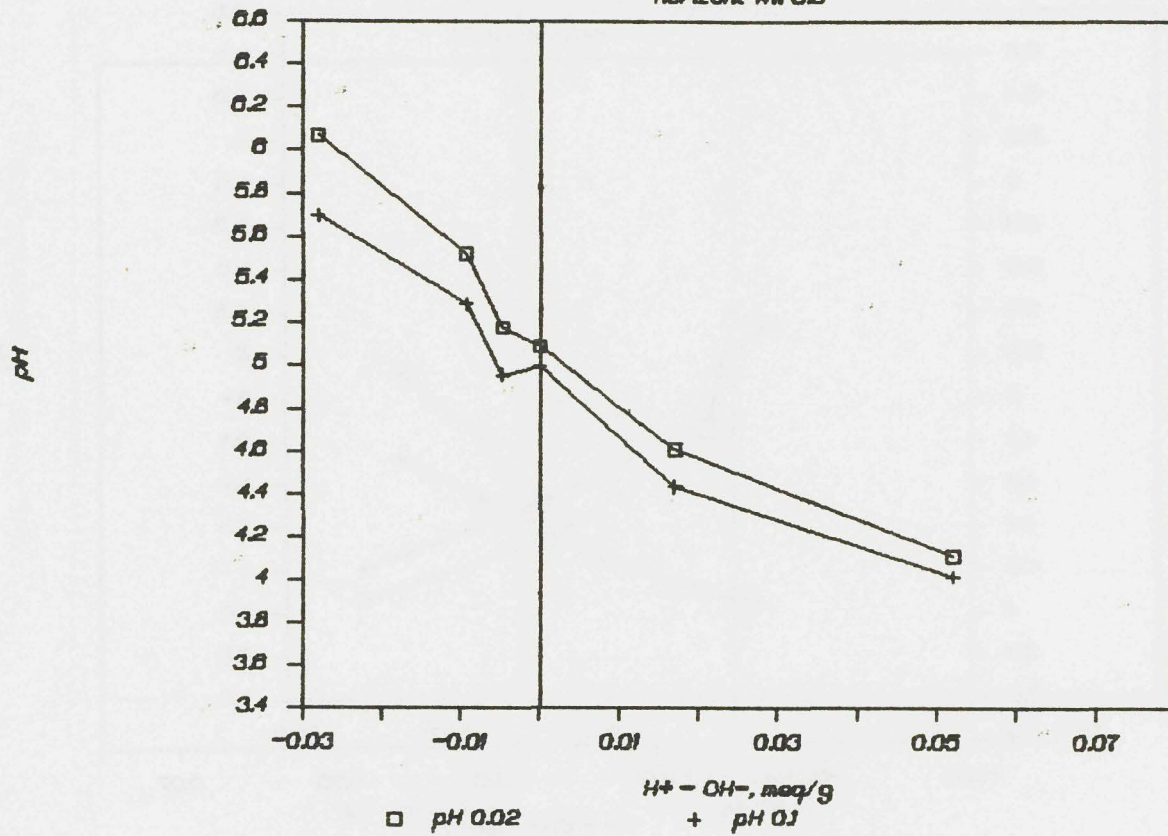
pH



Figuur 3.9.3.b

Titratie curve

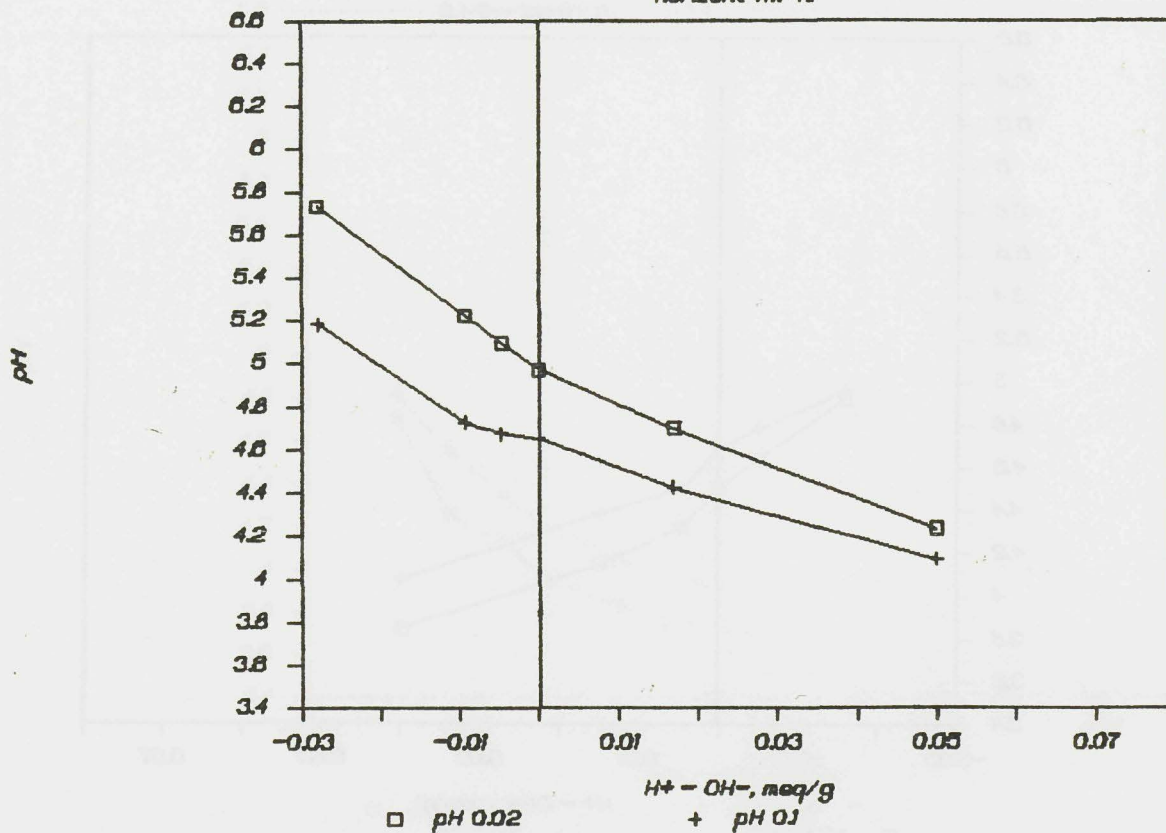
horizont wtl 33



Figuur 3.9.3.c

Titratie curve

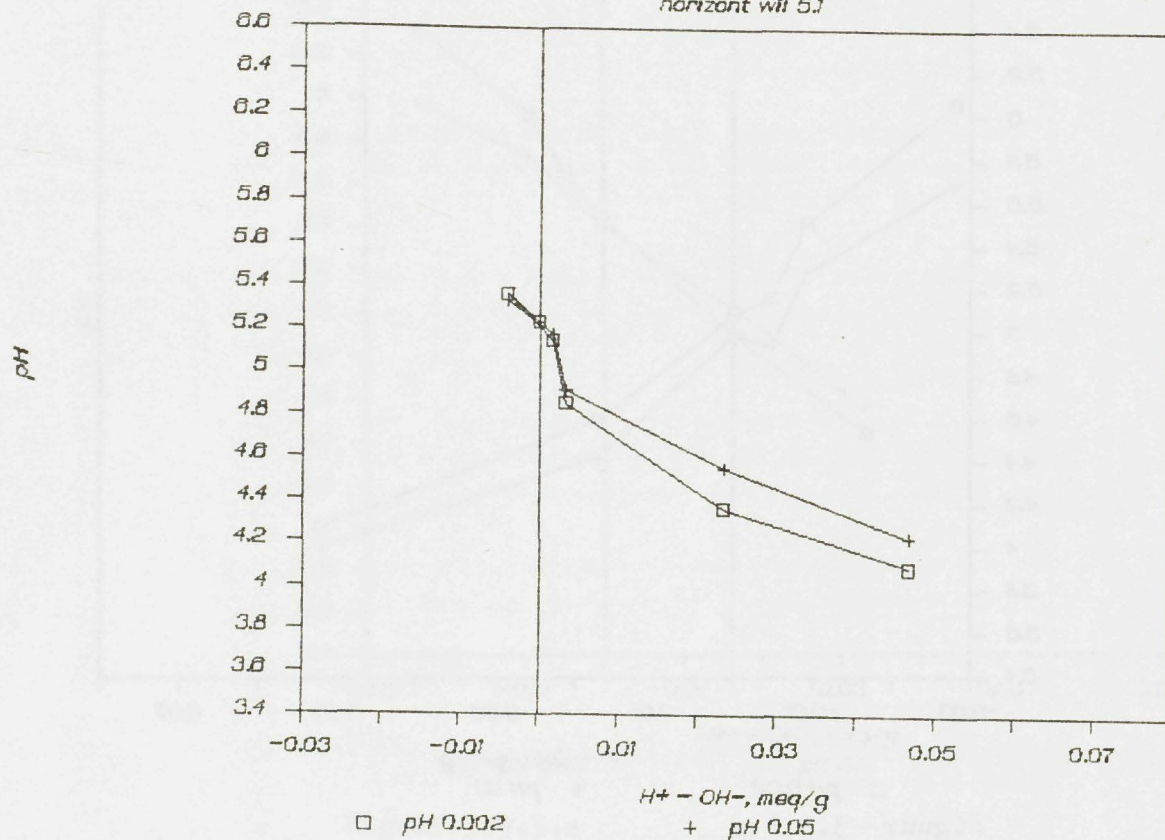
horizont wtl 43



Figuur 3.9.3.d

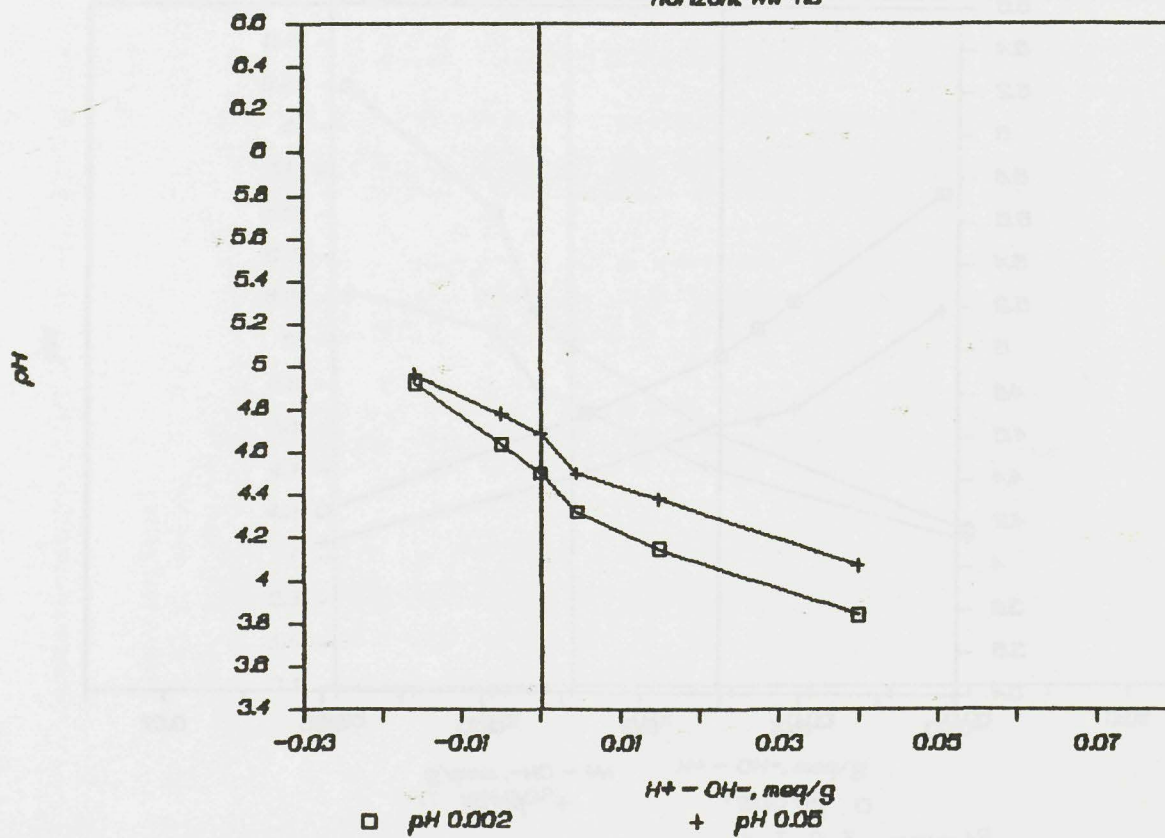
Titratie curve

horizont wii 5.1



Titratie curve

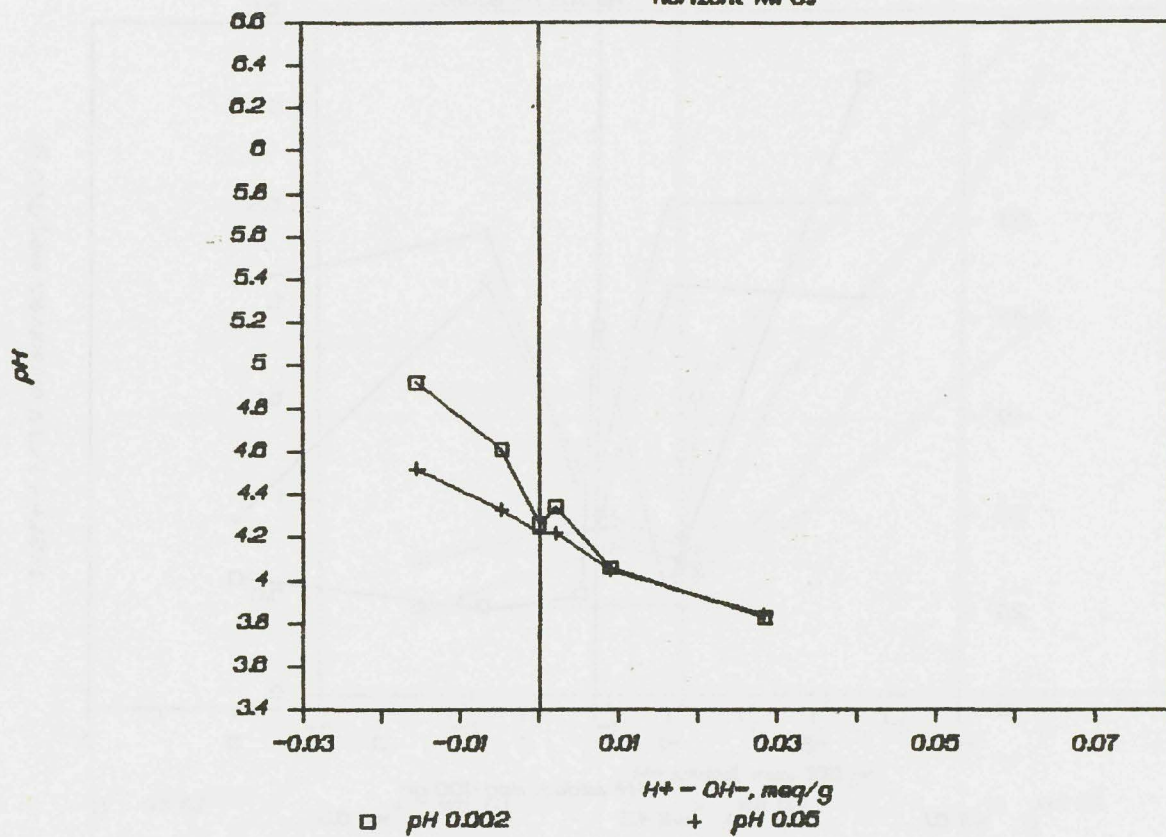
horizont wii 4.3



Figuur 3.9.3.e

Titratie curve

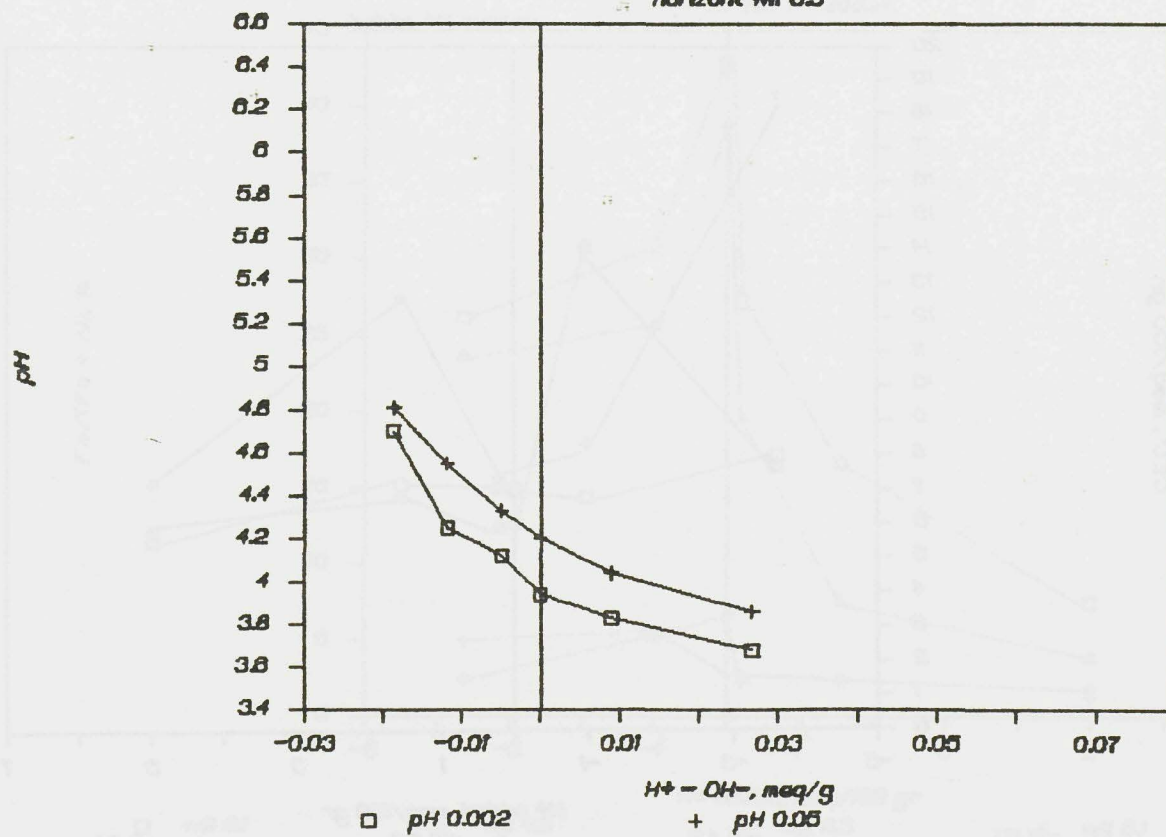
horizont w/ 6.1



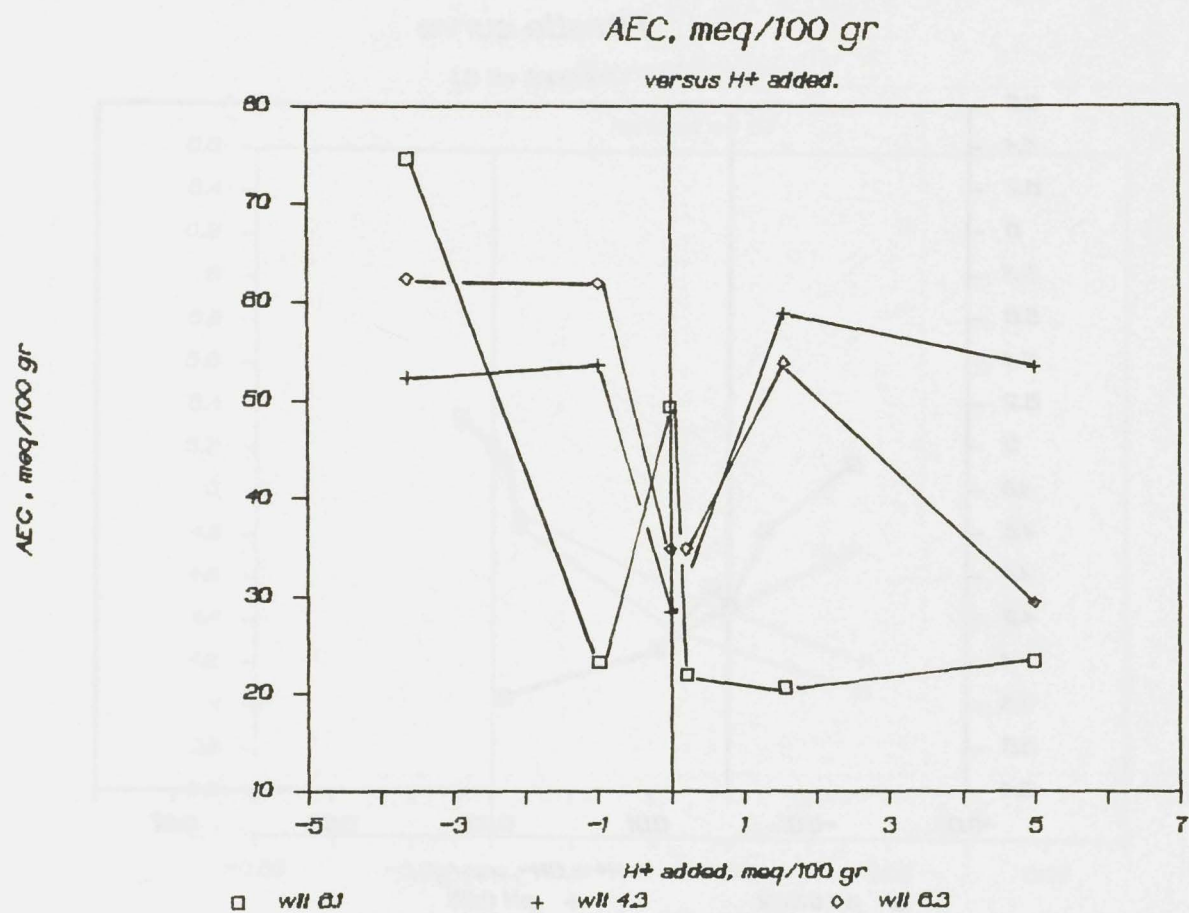
Figuur 3.9.3.g

Titratie curve

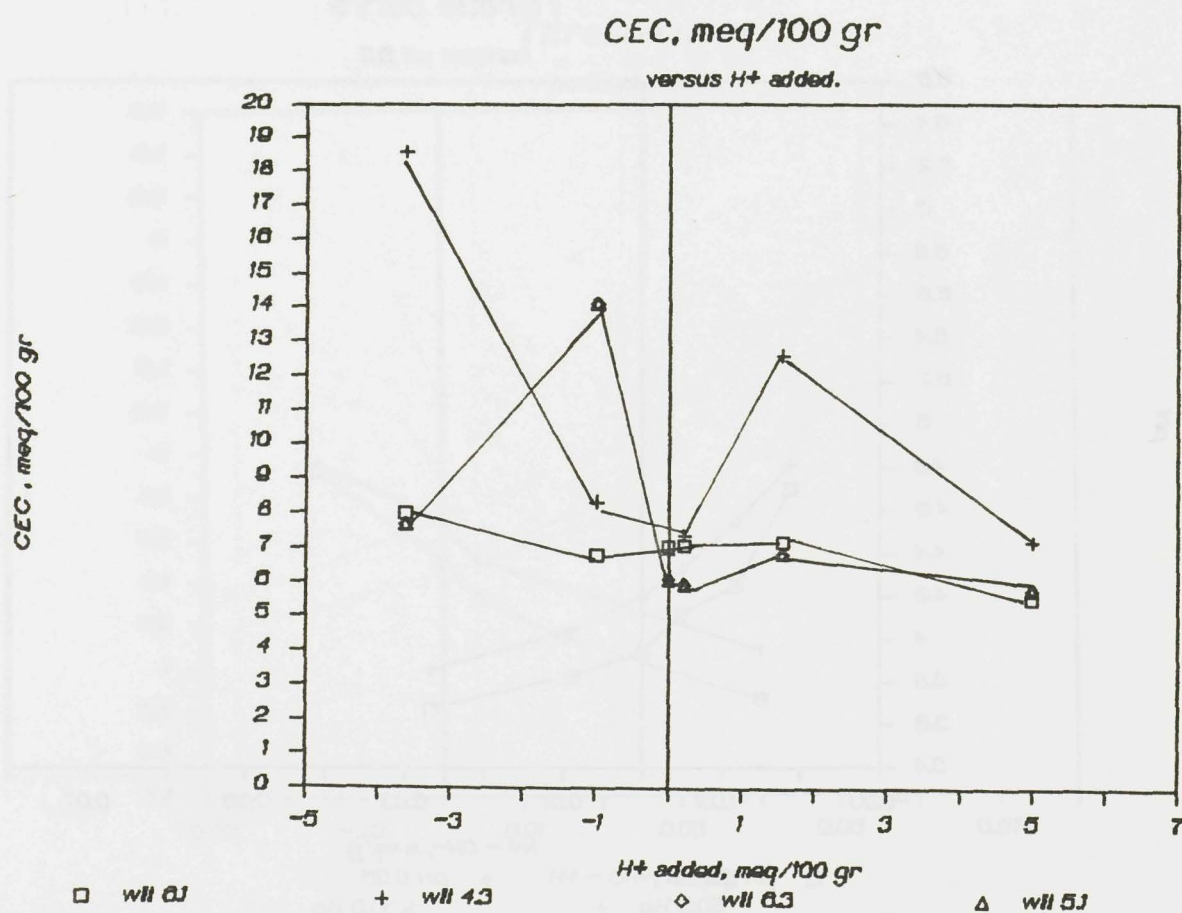
horizont w/ 6.3



Figuur 3.9.3.h

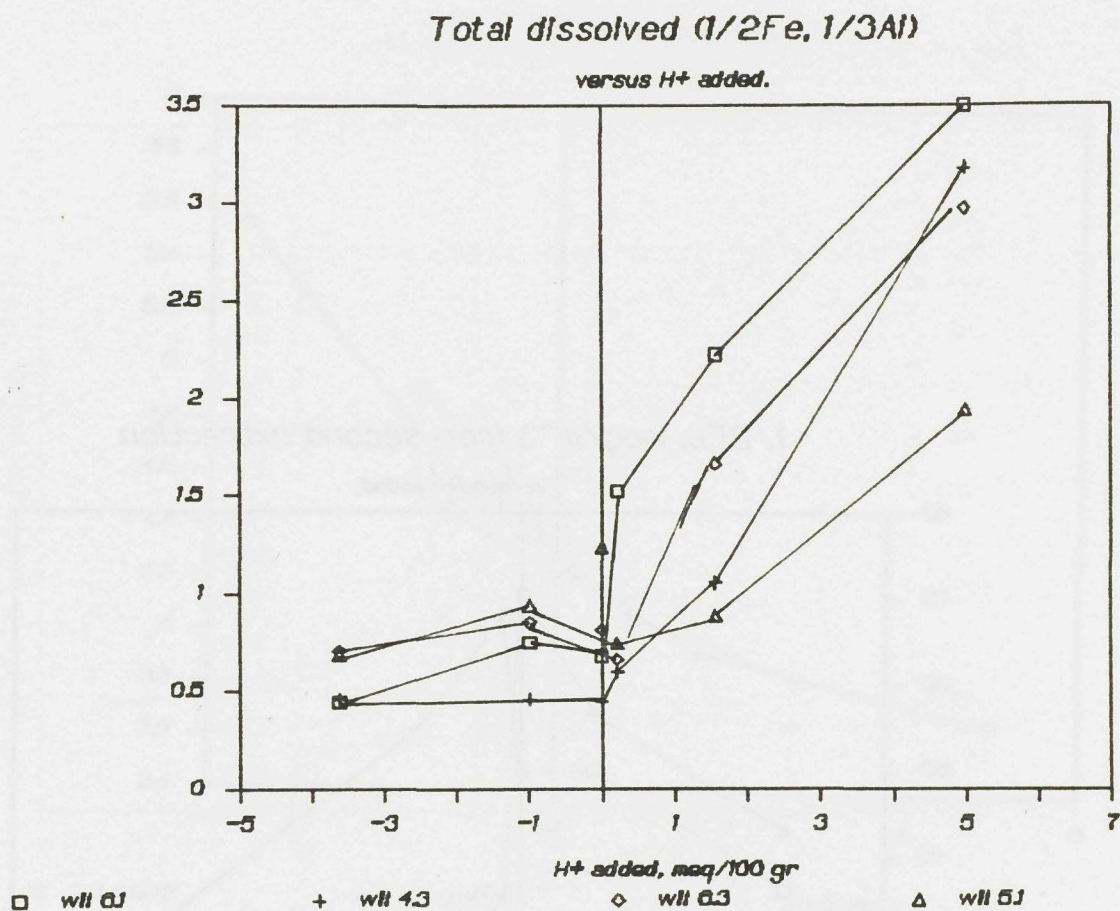


Figuur 3.9.3.1



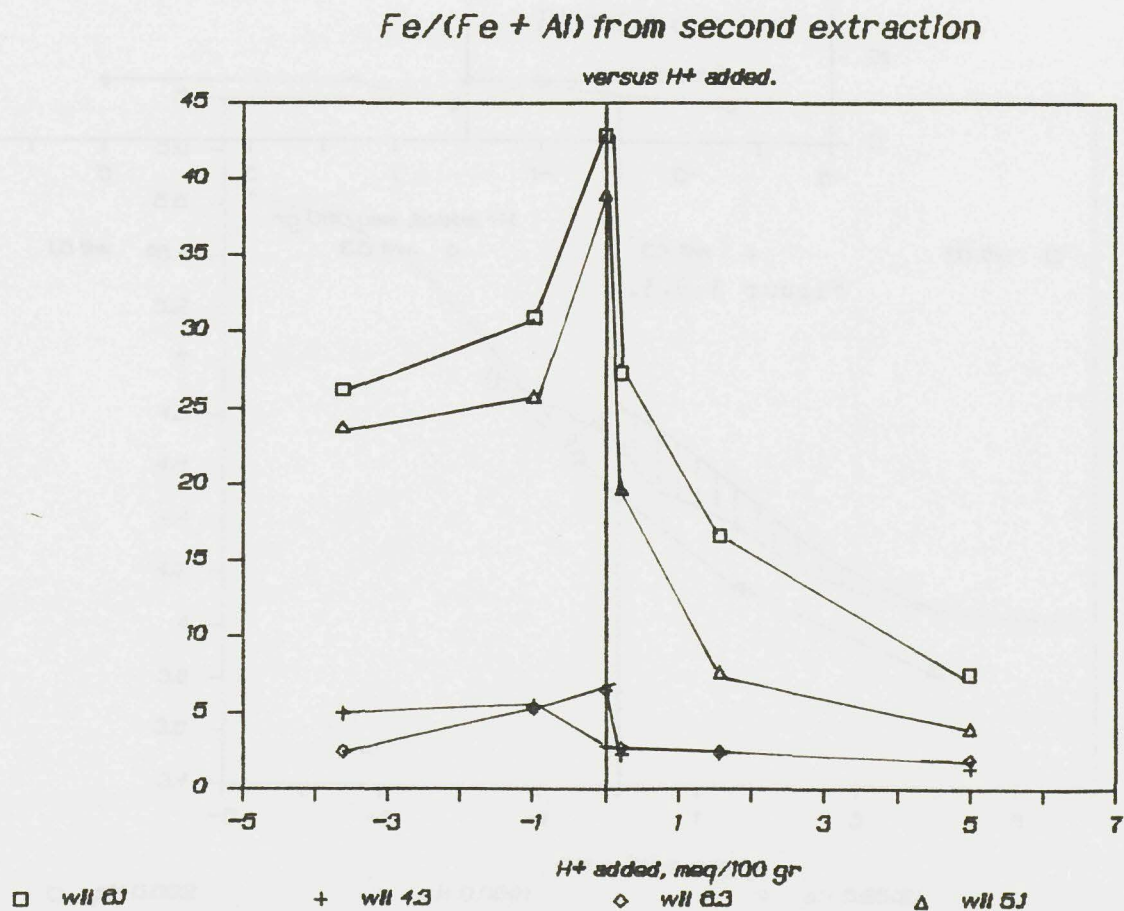
Figuur 3.9.3.j

1/2Fe + 1/3Al dissolved, meq/100 gr



Figuur 3.9.3.k

Fe/(Fe + Al), %

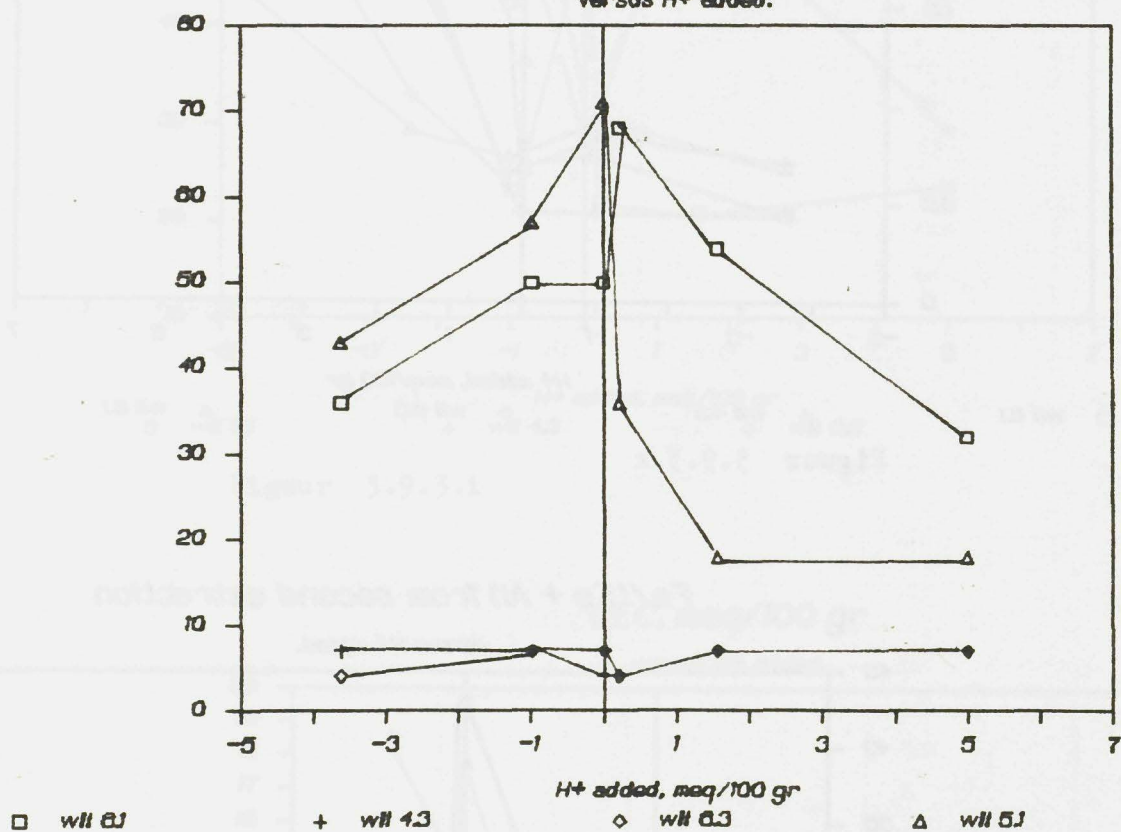


Figuur 3.9.3.1

1/2 Fe, meq/m³

1/2 Fe, meq/m³ from second extraction

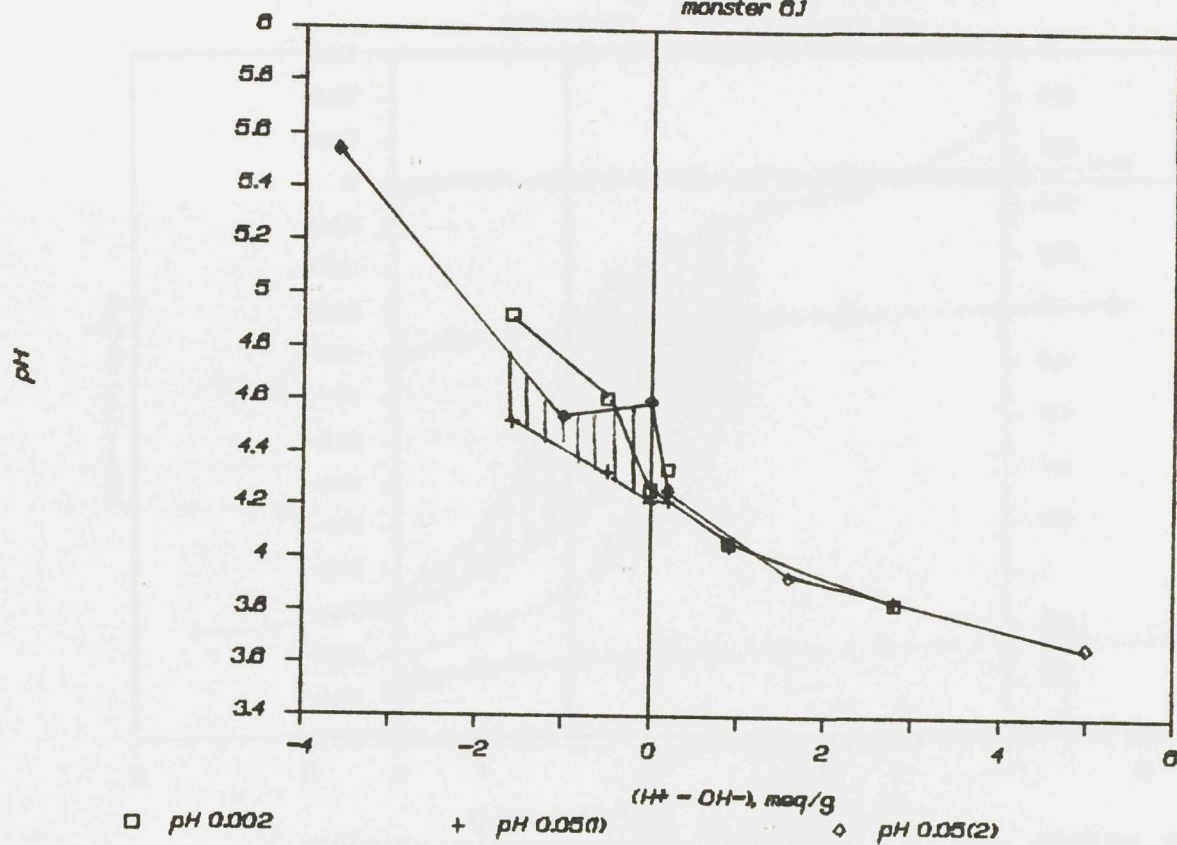
versus H⁺ added.



Figuur 3.9.3.m

Titration curves

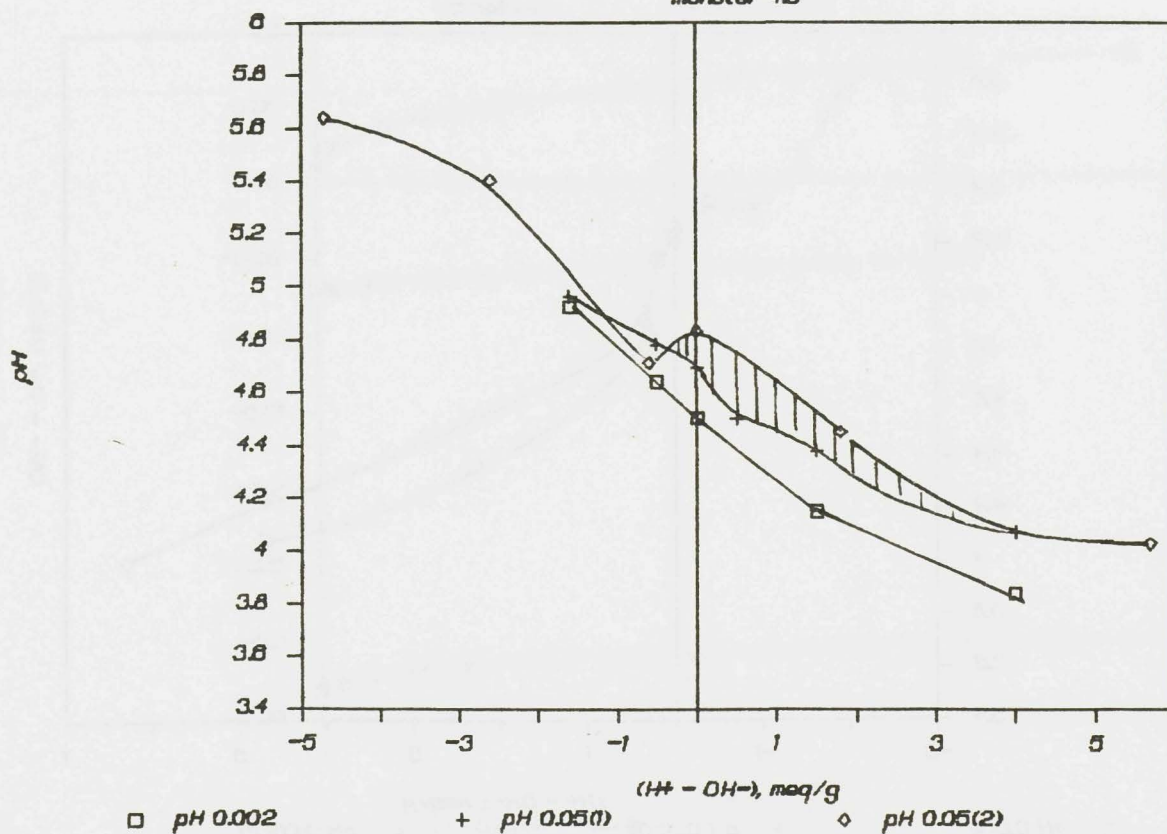
monster 0.1



Figuur 3.9.3.n

Titration curves

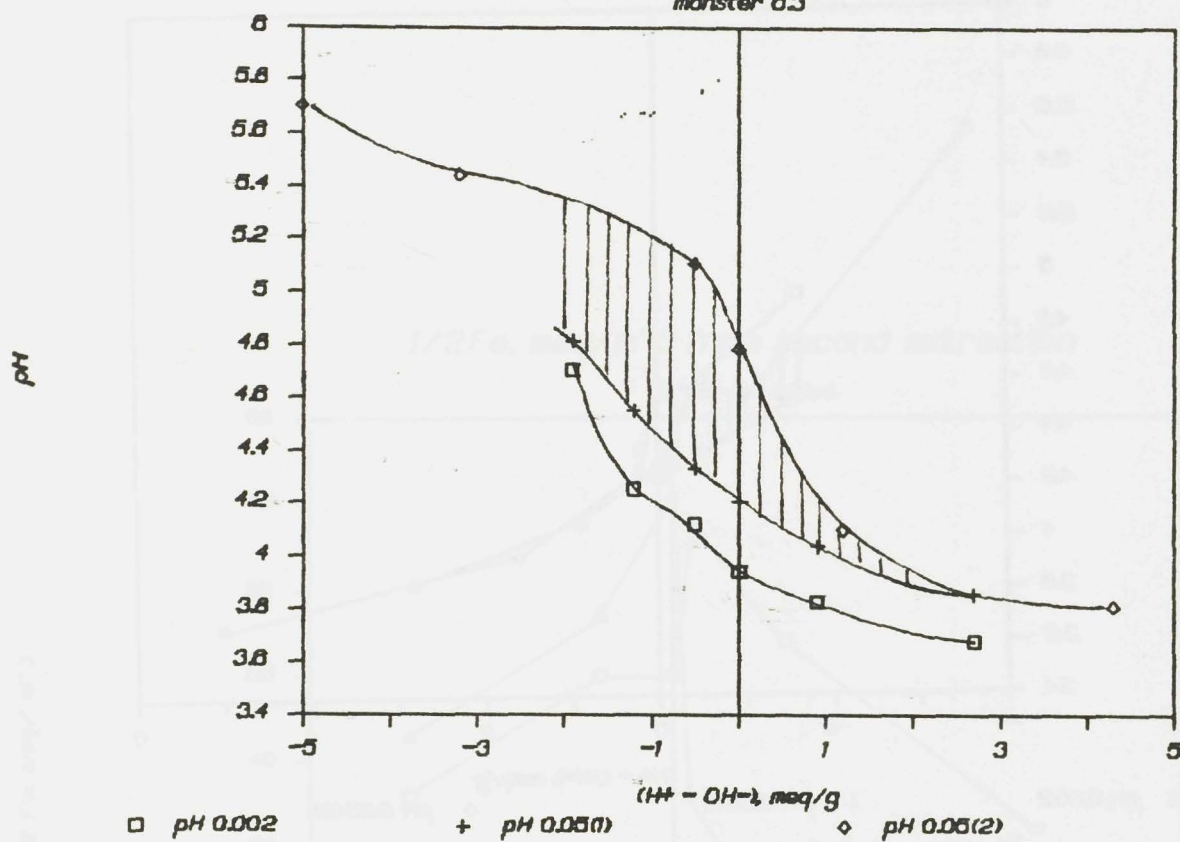
monster 4.3



Figuur 3.9.3.●

Titratie curves

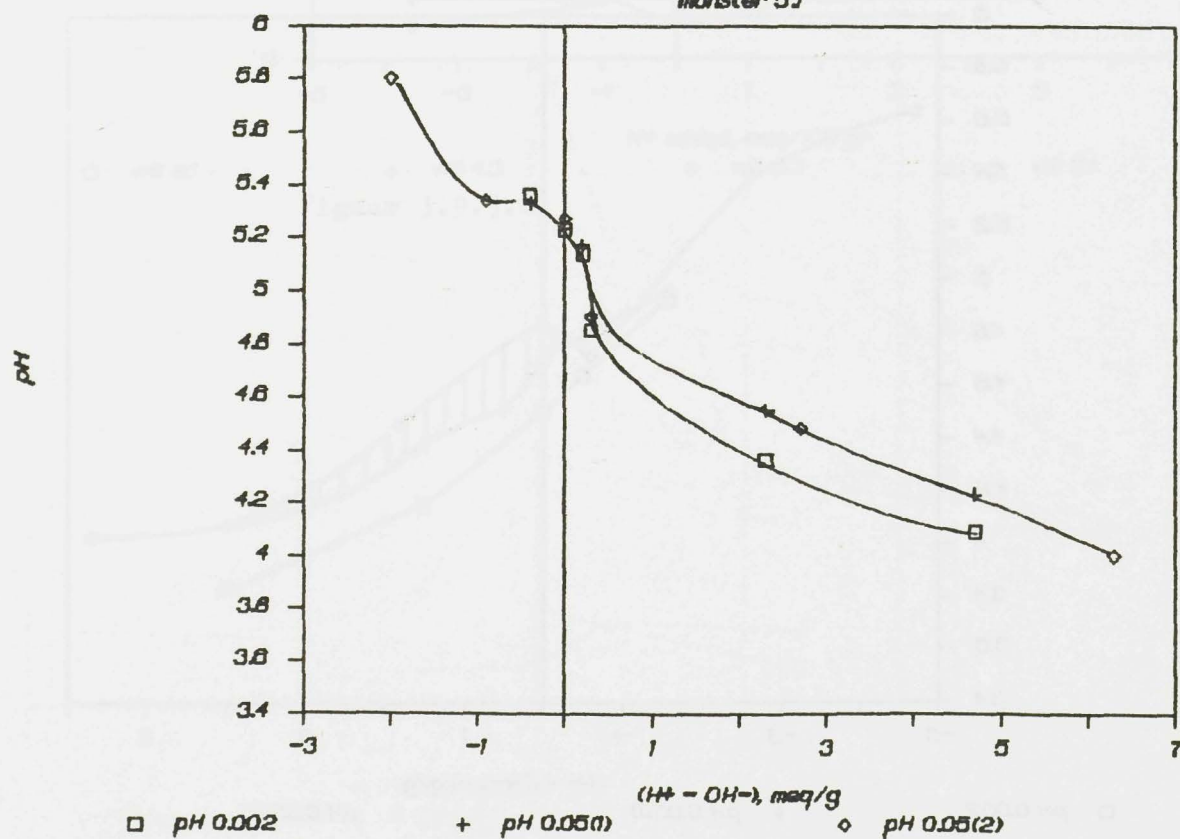
monster 0.3



Figuur 3.9.3.p

Titratie curves

monster 5.1

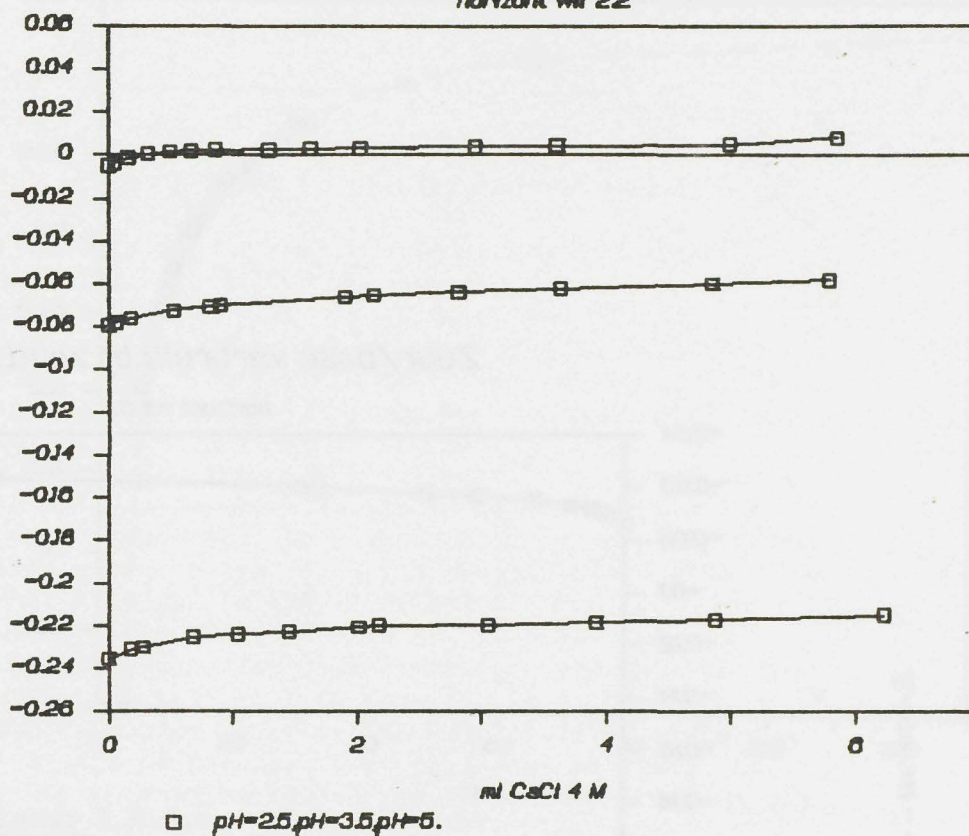


Figuur 3.9.3.q

Zuur/base verbruik bij zouttitratie

horizont wll 22

OH- - H+, meq/g

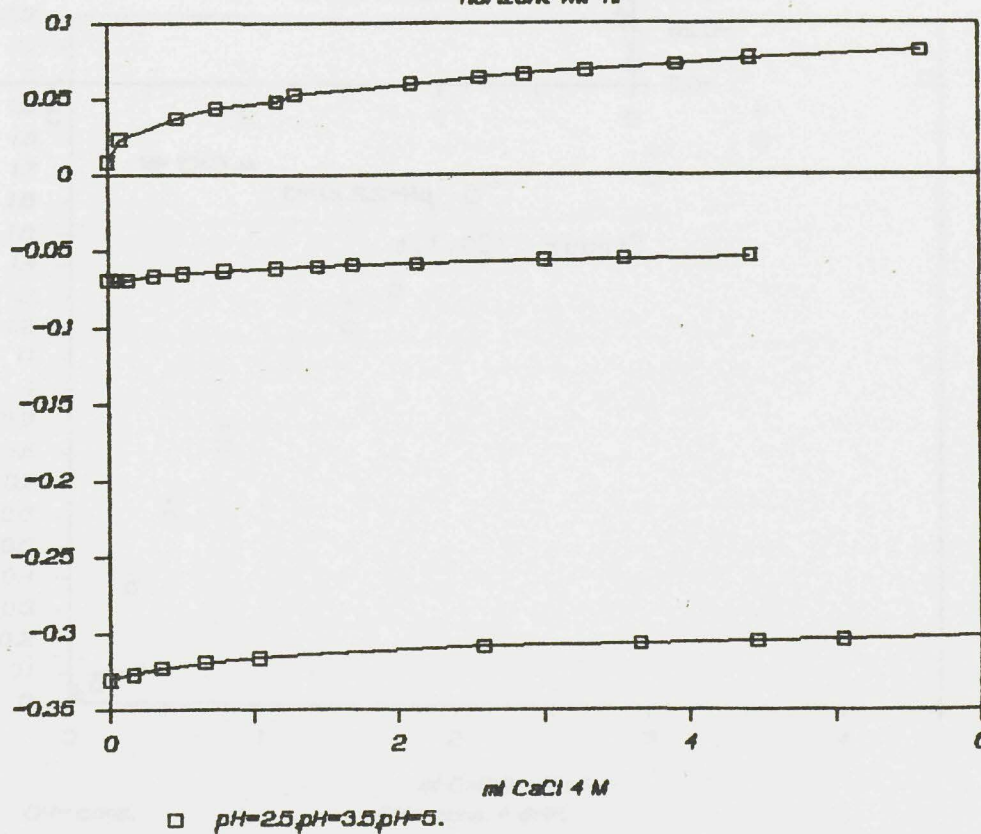


Figuur 3.9.3.r

Zuur/base verbruik bij zouttitratie

horizont wll 41

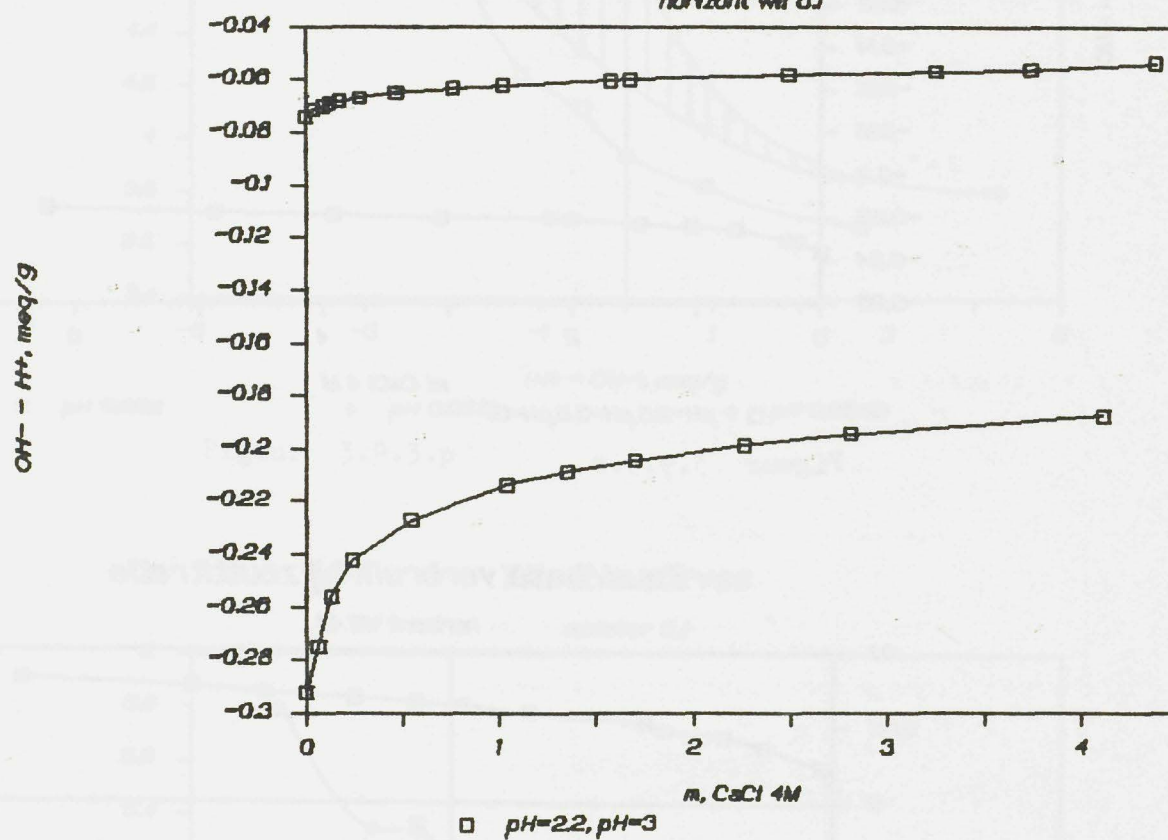
OH- - H+, meq/g



Figuur 3.9.3.s

Zuur/base verbruik bij zouttitratie

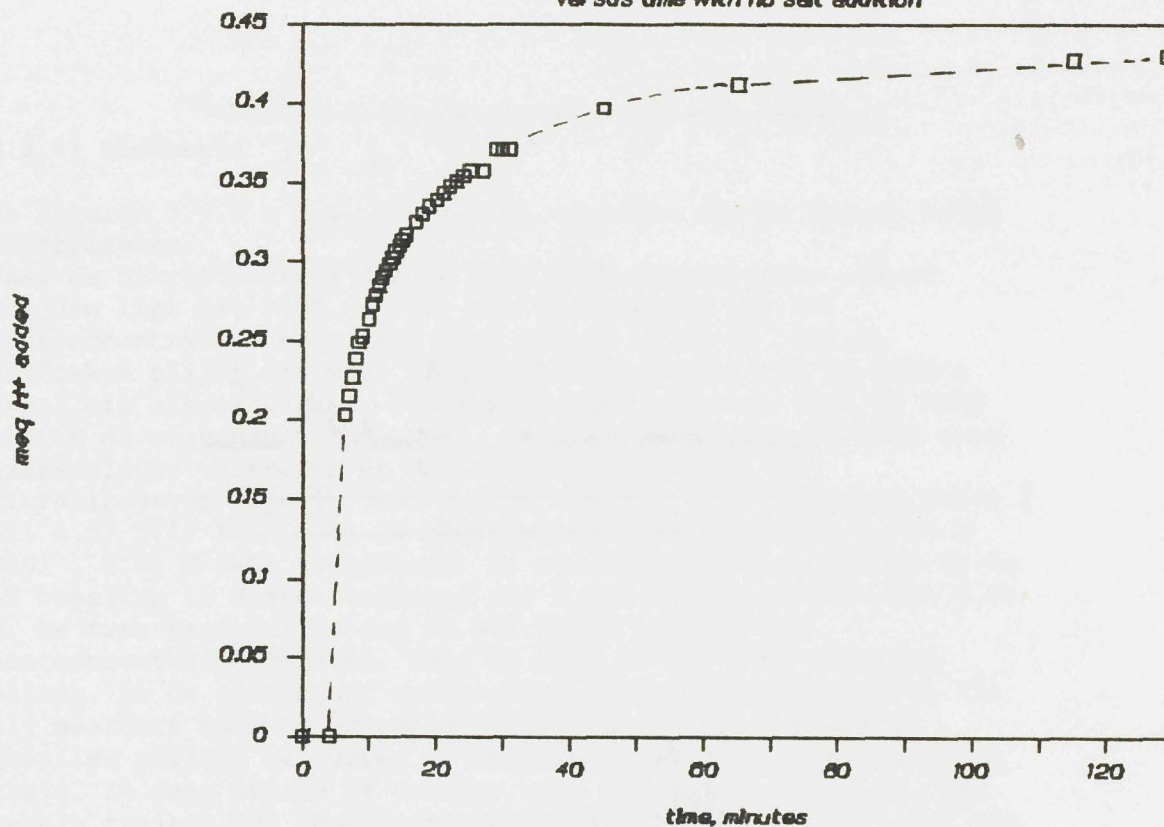
horizontaal wit 0,1



Figuur 3.9.3.t

H^+ cons. at pH stat. 3.5, for wil 4.1

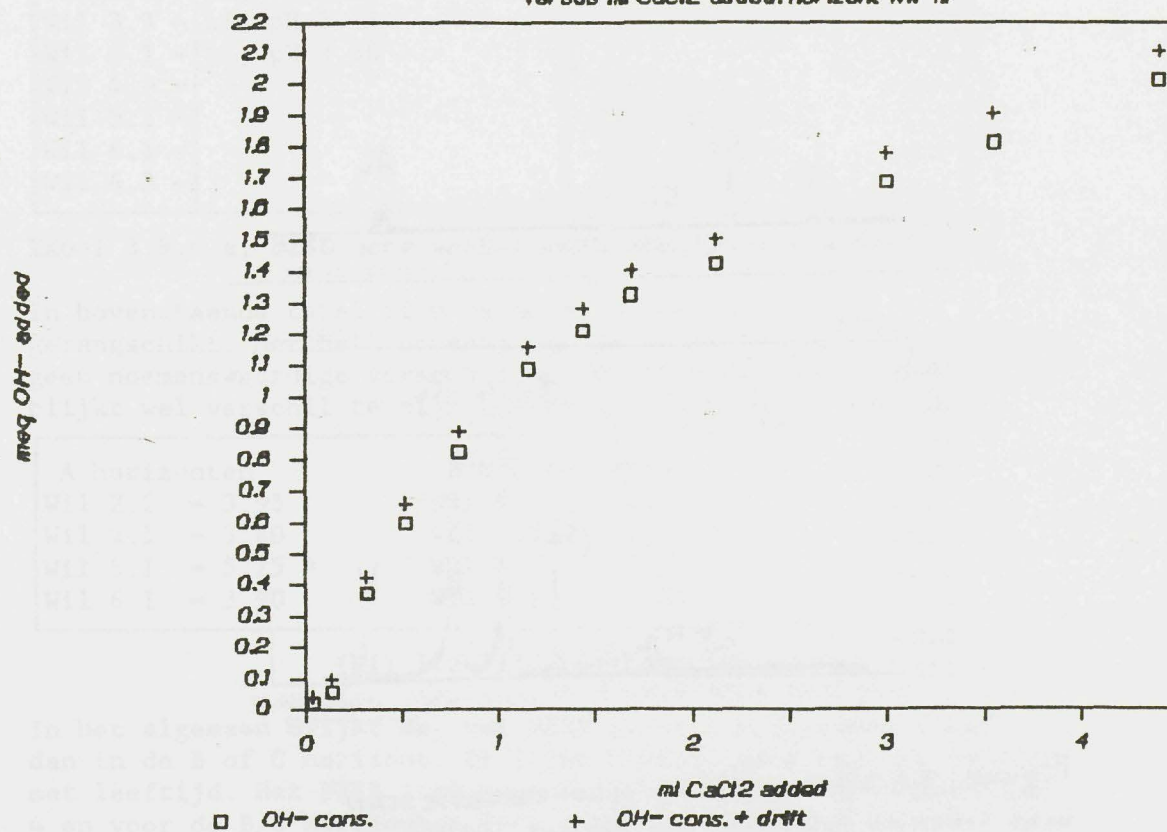
versus time with no salt addition



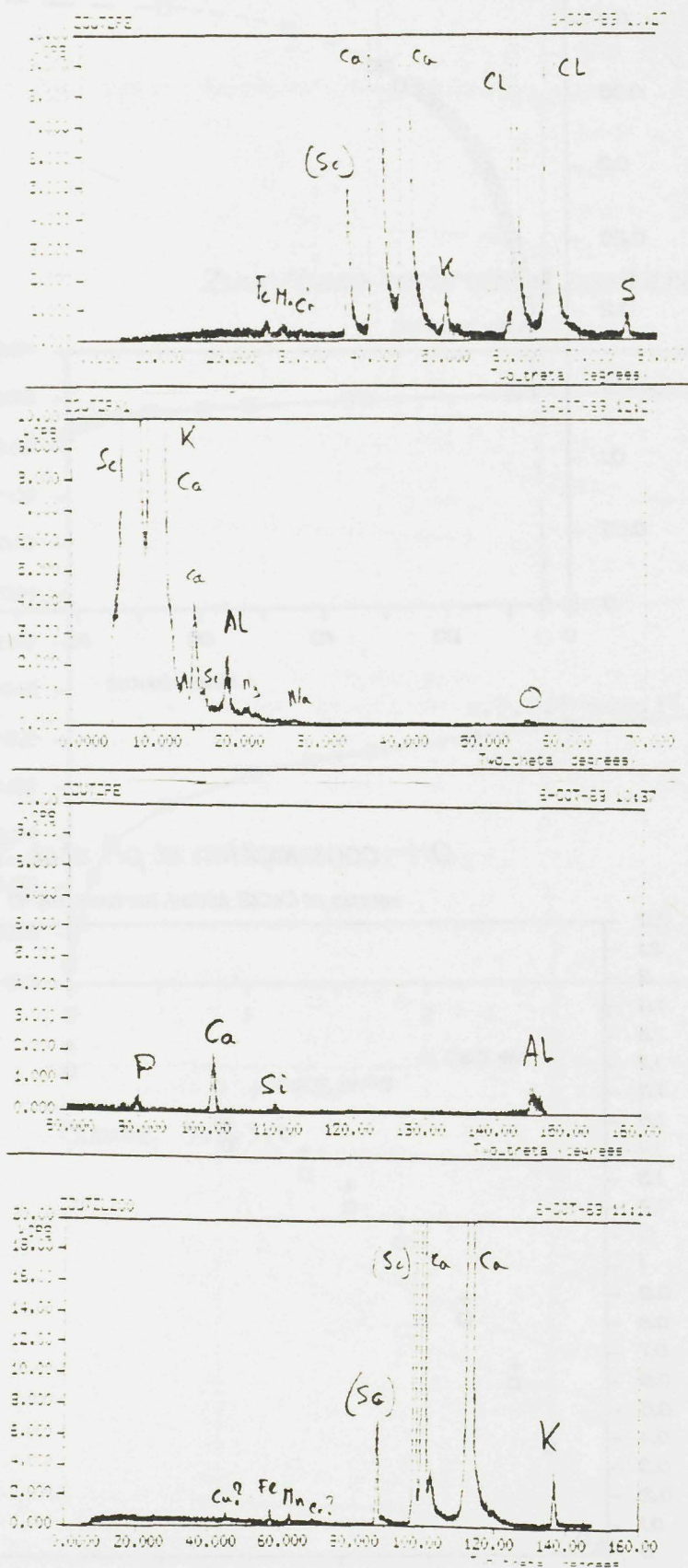
Figuur 3.9.3.u

OH^- consumption at pH stat. 3.5

versus ml $CaCl_2$ added, horizont wil 4.1



Figuur 3.9.3.v



Figuur 3.9.3.W, X-ray fluorescentiescan
naar ionen in oplossing van profiel Wil 4,3

3.9.4) Discussie

De figuren 3.9.3 a t.m. h geven de titratie curven van de batch experimenten.

Waar de titratiecurves van de twee zoutconcentraties elkaar snijden ligt het PZSE, d.w.z. een verandering van de zoutconcentratie heeft hier geen effect op de pH. Uit de grafieken blijkt dat voor de verschillende monsters de PZSE's nogal uit elkaar liggen. Voor een aantal monsters ligt de PZSE buiten de opgespannen pH range. In die gevallen is de PZSE door extrapolatie verkregen en dus minder nauwkeurig. De titratiecurven zijn in twee series bepaald. Bij de tweede serie (Wil 4.3/ 5.1/ 6.1/ 6.3) is abusievelijk in plaats van 0.002 M CaCl₂, 0.02 M CaCl₂ toegevoegd. De zoutconcentratie voor de Delta pH bepaling is daarom verhoogd tot 0.1 M CaCl₂ in plaats van 0.05 M. De twee series zijn dus in een ander traject van zoutconcentratie gemeten. Voor de PZSE is dit niet echt van belang. In de literatuur worden vaak titratiecurven gegeven die bij meerdere zoutconcentraties zijn bepaald. In de meeste gevallen snijden de curves in hetzelfde punt of is de afwijking klein. In deze studie is tevens, voor een aantal monsters, het gehele traject van zoutconcentraties gemeten ter verkrijging van de CZSE (Curve of Zero Salt Effect). Hieruit bleek geen verandering in reaktie bij verschillende zoutconcentraties. Uit de titratiecurves zijn de volgende PZSE's afgeleid:

	Traject 0.002 - 0.05 M	Traject 0.02 - 0.1 M
Wil 1.4 =	bij pH 5.35	
Wil 2.2 =	bij pH 3.95	
Wil 3.3 =	bij pH 3.75	
Wil 4.1 =	bij pH 3.80	
Wil 4.3 =		bij pH 5.2
Wil 5.1 =		bij pH 5.25
Wil 6.1 =		bij pH 3.9
Wil 6.3 =		bij pH 5.0

Tabel 3.9.4.a, PZSE voor aantal monsters uit chronosequentie

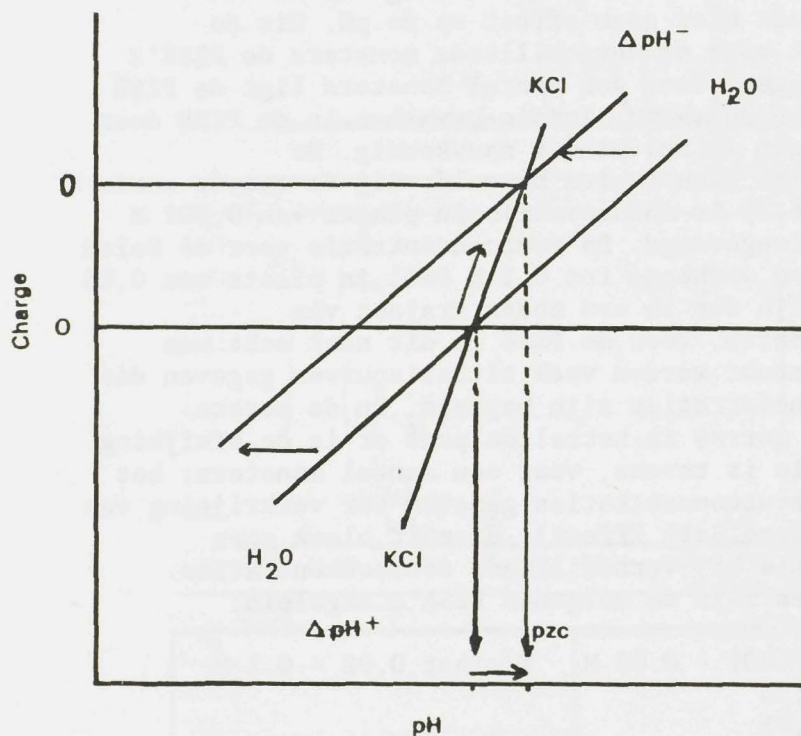
In bovenstaande tabel zijn de monsters chronologisch gerangschikt. Met het toenemen van de leeftijd is in de profielen geen noemenswaardige verschuiving van PZSE waarden zichtbaar. Er blijkt wel verschil te zijn tussen A en B/C horizonten.

A horizonten	B/C horizonten
Wil 2.2 = 3.95	Wil 1.4 = 5.35
Wil 4.1 = 3.80	Wil 3.3 = 3.75 *
Wil 5.1 = 5.25 *	Wil 4.3 = 5.20
Wil 6.1 = 3.90	Wil 6.3 = 5.00

(Wil 1.4 is C horizont, de overigen B hor.)

In het algemeen blijkt dat het PZSE in de A horizonten lager is dan in de B of C horizont. Er lijkt hierbij geen verloop te zijn met leeftijd. Het PZSE ligt voor de A horizonten iets beneden pH 4 en voor de B/C horizonten iets boven pH 5. Er zijn hierbij twee uitzonderingen te weten horizonten wil 3.3 en wil 5.1. Bij de laatste horizont wordt opgemerkt dat deze al in 1987 door Jetse Stoorvogel bemonsterd is en een lange bewaartijd achter de rug

heeft. In Hfs. 3.5 werd reeds aangetoond dat deze bewaartijd grote invloed heeft op de pH H₂O terwijl de pH KCl nagenoeg ongewijzigd blijft. Het verschil tussen pH H₂O en pH KCl geeft een indicatie voor de ligging van het PZSE, zoals in onderstaande figuur is aangegeven. Als de pH H₂O waarden, na bewaring, over de hele linie dalen terwijl de pH KCl waarden gelijk blijven betekent dit dat PZSE naar een hogere pH zal schuiven. De hogere PZSE van horizont 5.1, ten opzichte van de overige A horizonten, kan hiermee verklaard worden.



Figuur 3.9.3.a, relatie PZSE met pH H₂O/ KCl.

Een verklaring voor de afwijkende PZSE van horizont Wil 3.3 ligt minder voor de hand.

Om de PZC waarden te bepalen zijn Ca, Al, Fe en Cl in de oplossing gemeten. Hiermee kunnen de CEC, AEC en de netto oppervlaktelading worden berekend. Omdat bij de titratiecurves, het PZSE niet altijd binnen de pH range lag zijn deze ranges aangepast. Na een eerste bepaling is een overmaat NH₄NO₃ toegevoegd om de ionen van het complex te verwijderen. Meting van de verwijderde ionen levert de CEC en de AEC.

In tabel 3.9.3.a zijn de data van deze bepaling weergegeven. Er zijn twee oplossingen gemeten. Analyses zijn eerst gegeven in meq/m³ en vervolgens in meq/ 100 gr monster. Voor beide oplossingen blijkt een relatief groot tekort aan positieve lading te bestaan. Een reden hiervoor is niet te geven. Het oplossen van een hypotetisch X-chloride is erg onwaarschijnlijk. De, in de oplossing aanwezige, zouten zijn gescand met X-ray fluorescentie (fig. 3.9.3.w). Er blijken, behalve Al en Fe, ook kleine hoeveelheden K, Mn, Cr, Si en Cu voor te komen. Daarnaast komen echter ook de anionen P en S voor. Door het ladingstekort kan het PZC voor deze monsters niet bepaald worden. Deze moet worden afgeleid uit de CEC en AEC curves. Deze zijn echter van geen waarde zolang niet aan de elektronenneutraliteitseis is voldaan.

De figuren 3.9.3.i en j, geven de CEC en AEC curves tegen de toegevoegde zuur/base. De CEC waardes zijn laag en geven een geen duidelijk verloop met de pH. De AEC waardes zijn veel hoger en lijken te stijgen bij meer toegevoegde base, wat tegen de verwachtingen in is.

Terwijl de CEC en AEC curves, als gevolg van het ladingstekort, onduidelijk en onbetrouwbaar zijn geven de Fe en Al gehaltes wel een duidelijk verloop tegen de oplossings pH.

Fig. 3.9.3.k geeft de hoeveelheid opgelost Al en Fe samen uit tegen de hoeveelheid toegevoegde zuur/base. Duidelijk is dat bij een grotere hoeveelheid toegevoegd zuur, meer Al en Fe oplost. Dit verloop wordt vooral bepaald door Al. Uit figuur 3.9.3.l blijkt dat het Fe gehalte erg laag is, t.o.v. Al, met uitzondering van horizont wil 6.1 en 5.1. Deze monsters leveren de hoogste ijzerfractie op het PZT. Ook het absolute ijzergehalte is het hoogst op het ZPT (fig. 3.9.3.m). Waarom bij zuurtoevoeging de Fe fractie daalt is niet duidelijk. Afgezien van systematische fouten, zou een verklaring kunnen zijn dat veranderingen van het variabel oppervlak, bij oplossen van Al, een specifieke adsorptie van Fe^{3+} veroorzaken. Uit figuur 3.9.3.k blijkt verder dat een vaste hoeveelheid Al en Fe aanwezig is bij hogere pH waardes (meer toegevoegde base). Een onvolledige bezetting van het complex met Ca en Cl is hier waarschijnlijk de oorzaak van.

Omdat bij de bepaling van het PZSE de pH ranges vaak niet breed genoeg waren zijn deze voor de ZPC bepaling aangepast. Men zou verwachten dat de pH waardes langs de pH 0.05 curve zouden verschuiven. In veel gevallen bleek de pH echter te stijgen. Dit zou te wijten zijn aan oplossing van Fe en Al. Figuren 3.9.3.n-q geven de titratie curves van de pH 0.002, de pH 0.05(1) en de pH 0.05(2). In figuur 3.9.3.q verschuift de pH wel langs de pH 0.05(1) curve. Figuur 3.9.3.p geeft een sterke verschuiving van de pH 0.05 curve. De monsters 6.1 en 4.3 geven kleine verschuivingen in de pH 0.05 curve. Uit de tabel blijkt geen relatie te zijn tussen Al en Fe gehaltes in de oplossingen en het verschuiven van de titratie curve.

Ter bepaling van de CZSE zijn zuur/base toevoegingen gemeten over een continu zout traject.

De figuren 4.9.3.r-t geven het zuurbase verbruik bij zout titratie voor drie verschillende A horizonten bij verschillende pH-stat. De bodems varieëren van jong (wil 2.2) naar oud (wil 6.1). Voor de A is gekozen omdat hierin alle componenten, die van invloed zijn op variabele ladings-vorming, aanwezig zijn. Een PZSE wordt gevonden waar de curve afbuigt en de afgeleide van teken wisselt. Uit de grafieken blijkt dat dit in geen van de horizonten voorkomt bij geen enkele pH stat. In alle gevallen moet, bij toenemende KCl molariteit, base worden toegevoegd om de pH op pH stat te brengen. Zout toevoeging resulteerde dus steeds in een pH daling. De curves zijn echter niet gecorrigeerd voor drift. Deze liep in alle gevallen naar hogere pH waardes (dus met de base toevoeging mee). In figuur 3.9.3.u is, voor horizont wil 2.2, de drift gegeven bij pH-stat = 3.5 tegen de tijd. In eerste instantie is het zuur verbruik groot omdat de pH stat. bereikt moet worden. In dit geval werd deze al na ongeveer 4 minuten benaderd. Het zuurverbruik per tijdseenheid neemt dan continu af. Het blijkt dat na instelling van de pH-stat de drift

het sterkst is en er veel HCl geconsumeerd wordt om de pH-stat te handhaven. Pas na ongeveer 40 minuten is de drift fors afgenomen. Tijdens de automatische titraties is echter nooit zolang gewacht. In het algemeen werd na 10- 15 minuten de drift klein genoeg verondersteld om met zouttoevoeging te beginnen. Voor monster wil 2.2 was dit na 12 minuten. In figuur 3.9.3.3 in voor dit monster ook het gecorrigeerde zuur/base verbruik gegeven. Te zien is dat de afwijking als gevolg van drift niet al te groot is. Voor de overige curves is geen correctie uitgevoerd maar wordt een evengrote systematische afwijking verwacht. Het feit dat de curves blijven stijgen zou betekenen dat er geen PZSE aanwezig is of dat die ligt buiten de pH range die in de grafieken wordt gebruikt. Het laatste zou echter een onwaarschijnlijk grote afwijking betekenen van de PZSE waarden zoals ze in de batch titraties worden gevonden.

Variabele ladings-eigenschappen zijn van groot belang in gronden ontwikkeld op vulkanisch materiaal. Analyse resultaten, met betrekking tot ladings-eigenschappen van gronden, voor dit onderzoek zijn vaak moeilijk te interpreteren. Dit is enerzijds te wijten aan de complexiteit van ladingsvorming in deze bodems en kan anderzijds ook te wijten zijn aan meetfouten die optreden tijdens de , langdurige, meetprocedure's. Vanwege de onzekerheid van deze metingen lijken ladings-eigenschappen weinig geschikt voor karakterisering van deze gronden.

4) SAMENVATTING

6 bodemprofielen, ontwikkeld op lahars, in de Atlantische zone, Costa Rica, zijn bestudeerd. De lahars zijn afkomstig van de vulkaan Turrialba en worden verondersteld een gelijksoortige samenstelling te hebben. De profielen zijn allen redelijk tot goed gedraineerd en liggen onder grasland. De klimaatsomstandigheden zijn voor alle profielen gelijk, gemiddelde jaarlijkse temperatuur is ongeveer 24 C° en de gemiddelde jaarlijkse neerslag is ongeveer 5000 mm per jaar, een droge periode ontbreekt. De bodems variëren in ontwikkeling en verweringsstadium van jonge andosol tot latosol. Profielontwikkeling is geassocieerd met leeftijd en op basis van morfologie zijn de profielen gerangschikt van jong, beginnend met profiel wil 1, tot oud, eindigend met profiel wil 6. Doel van de studie is inzicht te verkrijgen in de bodemgenese en mineralogische ontwikkeling van bodems op vulkanisch materiaal in de Atlantische zone. Monsters zijn eind 1988 veldvochtig en luchtdroog, verzonden naar Nederland waar analyses zijn uitgevoerd. Profielen wil 1 en wil 5 zijn in 1987 door Jetze Stoorvogel bemonsterd. Deze monsters zijn luchtdroog in Nederland bewaard. Analyses zijn uitgevoerd op het laboratorium van de vakgroep 'Bodemkunde en geologie' gedeeltelijk door student-onderzoeker, gedeeltelijk door analysten. Voor de studie zijn de volgende analyses uitgevoerd:

- 1) Textuur
- 2) Organische stof
- 3) pH
- 4) CEC en baseverzadiging
- 5) Mineralogische analyse van de kleifractie d.m.v. X-ray diffractie
- 6) Elementaire analyse van de kleifractie d.m.v. X-ray fluorescentie
- 7) Al, Fe pyrofosfaat extractie
- 8) Al, Fe, Si oxalaat extractie
- 9) Fosfaat retentie
- 10) Variabele ladings eigenschappen

Textuur verloop bevestigt de opgestelde chronosequentie. Met het ouder worden van de bodem stijgt de kleifractie van ongeveer 8 %, in het jongste profiel, tot zo'n 75 % in het oudste profiel. De zandfractie daalt van 70 % naar 7 %, respectievelijk.

Het organische stof gehalte in de bovengrond vertoont een ander beeld. In eerste instantie stijgt het org. stof gehalte met de leeftijd en neemt vervolgens weer af. Dit is in overeenstemming met andere studies naar bodemontwikkeling op vulkanische gronden. Organische stof gehalten zijn anders dan wat men op basis van de morfologie zou verwachten. In de sequentie neemt de dikte van de A horizont geleidelijk af van 80 cm in het jongste tot 10 cm in het oudste profiel. Gelijk hiermee wordt de kleur steeds lichter van 10 YR 2/1 tot 7.5 YR 3/3 respectievelijk. Een dikke zwarte A horizont betekent hier echter niet dat het organische stof gehalte hoog zal zijn. Profiel wil 4, een ABC profiel met een bruine A horizont van 35-45 cm, heeft het hoogste org. stof gehalte. Over het algemeen is het org. stof gehalte relatief laag en varieert van 2.5 tot 6 %.

In tegenstelling tot het organische stof gehalte geeft de pH wel een constant verloop met het ouder worden van de bodem. Gemeten

is de pH H₂O, pH KCl en pH NaF voor luchtdroge monsters. De pH H₂O neemt af van 5.5 tot 4 van jong naar oud. De pH KCl ligt onder de pH H₂O waarden. Van de profielen wil 1 en wil 5 zijn ook de pH waarden gemeten na monsternamen en luchtdrogen in 1987 door Jetse stoorvogel. Het blijkt dat na 1.5 jaar bewaring de pH H₂O waarden sterk zijn gedaald en onder de pH KCl waarden liggen, welke nauwelijks zijn veranderd. Ook de pH NaF test van Fields & Perrot is uitgevoerd om de aanwezigheid van allophaanachtige materialen aan te tonen. Met uitzondering van het oudste profiel voldoen alle profielen aan de pH > 9.4 grens, die tot voor kort in Soil Taxonomy als criterium werd gebruikt.

De mineralogie van de kleifractie verandert met het ouder worden van de profielen. In jongere profielen zijn behalve kleine hoeveelheden halloysiet en metahalloysiet, geen kristallijne kleien aanwezig. De kleifractie wordt overheerst door amorf kleien, zoals blijkt uit de TGA bepalingen. Vochtverlies tussen 50 en 250 °C, kenmerkt voor allophaan en imogoliet, neemt af naarmate het profiel ouder is. Dit komt overeen met, op basis van geëxtraheerd Al en Si, berekende allophaan gehalten. In plaats daarvan gaan kristallijne kleien overheersen. In eerste instantie neemt het halloysiet gehalte toe en verdwijnt ook metahalloysiet. Daarnaast verschijnen ook illiet en kaolinit in de kleicompositie. Illiet verdwijnt weer bij oude profielen van het latosol type terwijl Kaolinit hier juist sterk toeneemt. Kaolinit en halloysiet lijken, in het oudste profiel, complementair te zijn. In de bovengrond overheerst kaolinit en is slechts weinig halloysiet aanwezig. Dieper in het profiel neemt het kaolinit gehalte af terwijl het halloysiet gehalte juist toeneemt. In de kleifractie komen ook gibbsiet en goethiet voor. Beide mineralen nemen, met de toenemende leeftijd van het profiel, lineair toe. Gibbsiet komt in het jongste profiel al voor en overheerst in het oudste profiel. Goethiet vorming treedt pas op bij oudere bodems en neemt niet zo sterk toe als gibbsiet. Uit de X-ray fluorescentie blijkt dat de SiO₂/Al₂O₃ ratio voor alle profielen vrij constant blijft. Als gevolg van oplossing van makkelijk verweerbare mineralen stijgt het percentage Fe₂O₃, met toenemende relatieve leeftijd, terwijl dat van SiO₂ en Al₂O₃ vrij constant blijft.

Extracties van Al, Fe en Si zijn uitgevoerd met pyrofosfaat (organisch gebonden Fe, Al) en oxalaat (actief Al, Fe en Si). In het oudste profiel zijn de met pyrofosfaat geëxtraheerde Al en Fe gehalten hoger dan de met oxalaat geëxtraheerde Al en Fe, wat erg onwaarschijnlijk is. Hoewel hier in de literatuur wel melding van wordt gemaakt moet toch rekening gehouden worden met analyse fouten en zal dit profiel hier buiten beschouwing worden gelaten. Het blijkt dat de ratio org. stof/ Fe p % kleiner wordt met toenemende leeftijd van de bodem. Voor Alp is deze trend niet aanwezig. Dit wijst op een toename van fulvo zuren met ouder worden van de bodem. Complexen van fulvo zuren met Fe zijn stabielere dan die met Al. Met oxalaat extraheerbare Al, Fe en Si gehalten dalen met toenemende ouderdom. Hierbij valt op dat Alo over het hele profiel evenredig daalt terwijl Feo gehalten in de bovengrond dalen, maar in de ondergrond voor alle profielen gelijk zijn. Het Sio gehalte neemt bij de jongste profielen al snel af. Op basis van de Alo-Alp en Sio is het allophaan gehalte geschat volgens Parfitt en Wilson (1985). Dit neemt af met het ouder worden van het profiel hetgeen in overeenstemming is met de uitkomsten van de TGA bepalingen en de X-ray diffractie.

Opgemerkt wordt dat het berekende allophaan gehalte in het jongste profiel hoger is dan het bepaalde kleigehalte. $Al_0 + 0.5 Fe_0$ is sterk gecorreleerd met de P retentie en lijkt een exponentieel verband te geven met een sterke stijging boven een P- retentie van 80 %. Met SiO₂ lijkt een correlatie te bestaan bij hoge P- retentie waarden. De Si is afkomstig uit amorfe kleimineralen. Zo gauw er slechts kleine hoeveelheden Si aanwezig zijn is de p-retentie al erg hoog. Dat betekent dat vooral amorfe kleimineralen voor een hoge P-retentie verantwoordelijk zijn. Ook met pH NaF wordt een duidelijk verband gevonden. Tussen P-retentie en pyrofosfaat extraheerbaar Al en Fe is geen correlatie gevonden. Met organische stof gecomplexeerde Al en Fe blijken hier geen relatie met fosfaat retentie te hebben. Dit is in tegenstelling met wat in andere onderzoeken is gevonden. De P retentie neemt geleidelijk af met het ouder worden van het profiel.

Variabele ladingseigenschappen van deze gronden geven wisselende en onzekere uitkomsten. De PZSE waarden lijken voor A horizonten bij een lagere pH te liggen dan voor B horizonten. Als , bij pH stat, over een continu zouttraject wordt gemeten blijkt geen PZSE te worden gevonden.

Bij de bepaling van het PZC en de CEC/AEC werd in de oplossingen een groot tekort aan positieve lading gevonden. PZC en CEC/AEC konden daarom niet bepaald worden. Wel bleek er oplossing op te treden van Al en Fe. Deze oplossing was duidelijk gerelateerd aan de oplossings pH. Opvallend was dat Fe in oplossing het hoogst was als geen zuur/base was toegevoegd. Bij zuur toevoeging zakte de fractie Fe terwijl Al in oplossing sterk steeg. Het kan zijn dat door Al oplossing specifieke adsorptie van Fe aan het oppervlak optreedt. In het algemeen geven de variabele ladingsbepalingen wisselende en onzekere resultaten. Voor karakterisering van gronden lijken deze bepalingen daarom minder geschikt.

LITERATUURLIJST

Aomine, S en K. Wada. 1966. Grade of weathering and fertility of volcanic ash soils of Aso volcano. Soil Sci. and plant nutrition, Tokyo 12: 27- 33.

Aomine, S. & C. Mizota, 1973. Distribution and genesis of imogolite in volcanic ash soils of northern Kanto, Japan. Proceeding International Clay Conference, Madrid, Spain, 1972, pp. 207-213.

Arai, S. 1975. Extraction of active aluminium from acid soils in Japan with different reagents. Geoderma, 14:63-74.

Bailey, S.W., G.W. Brindley, W.D. Johns, R.T. Martini & M. Ross. 1971. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature 1969-1970. C.M.S. Nomenclature committee. Clays and Clay Min., 19:129-132.

Birrel, K.S. 1961. Ion fixation by allophane. New Zealand Jour. Sci. 4: 393- 404.

Birrel, K.S. en M. Gradwell. 1956. Ion exchange phenomena in some soils containing amorphous mineral constituents. Jour. Soil Sci. 7: 130- 147.

Birrel, K.S. 1964. Some properties of volcanic ash soils. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokio, Japan. Worl Soil Resources Report No. 14, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 74- 81

Black, A.S. & S.A. Waring. 1979. Adsorption of nitrate, chloride and sulfate by some highly weathered soils from south - East Queensland. Aust. I. Soil Res., 17:271-82.

Bolt, G.H. 1967. Cation exchange equations used in soil science, a review. Neth. I. Agric. Sci., 15:81-103.

Bowden, J.W., S. Nagarajah, N.J. Barrow, A.M. Posner & J.P. Quirk. 1980. Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on variable-charge mineral surface. Aust. I. Soil Res., 18:49-60.

Broadbent, F.E., R.H. Jackman & J. McNicoll. 1964. Mineralization of carbon and nitrogen in some New Zealand allophanic soils. SoilSci., 98:118-28.

Brown, G. 1955. Report of the clay minerals group subcommittee on nomenclature of clay minerals. Clay Mineral Bulletin, 13:194.

Campell, A.S., A.W. Young, L.O. Livingstone, M.A. Wilson & T.W. Walker, 1977. Characterization of poorly-ordered aluminosilicates in a vitric Andosol from New Zealand. *Soil Sci.*, 123:362-8.

Chichester, F.W. 1969. Nitrogen in soil organo-mineral sedimentation fractions. *Soil Sci.*, 107:356-63.

Chichester, F.W., M.E. Harward & C.T. Youngberg, 1970. pH-dependent ion exchange properties of soils and clays from Marama pumice. *Clays Clay Min.*, 18:81-90.

Cloos, P., A.J. Leonard, J.P. Moreau, A. Herbillon, & J.J. Fripiat. 1969. Structural organization in amorphous silico-aluminas. *Clays and Clay Minerals*. 17:279-287.

Coleman, N.T. & W.T. Grant. 1967. The basic chemistry of soil acidity. In Pearson, R.W. ed. *Soil acidity and liming*. American Society of Agronomy No. 12, Madison, Wisconsin, U.S.A. p. 1- 41.

Cradwick, P.D.G., V.C. Farmer, J.D. Russel, C.R. Manson, K. Wada & N. Yoshinaga, 1972. Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.*, 240:187-9.

Duchafour, P. 1970. *Precis de pedologie*. Paris, Masson et Cie.

Duchafour, P. 1978. *Ecological atlas of the soils of the world*. New York: Masson.

Dudas, M.J. & M.E. Harward, 1975. Inherited and detrital 2:1 type phyllo silicates in soils developed from Marama ash. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39:571-7.

Fields, M. 1955. Clay mineralogy of New Zealand soils. Part 2, allophane and related mineral colloids. *New Zealand Journal of Science and Technology* B37:336-350.

Fields, M. & K.W. Perrot, 1966. The nature of allophane in soils. Part 3. Rapid field and laboratory test for allophane. *N.Z. J. Sci.*, 9:623-9.

Fields, M. & G.G.L. Claridge, 1975. Allophane. In: J.E. Gieseking (Editor), *Soil Components*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2:351-93.

Fields, M. and G.G.C. Claridge. 1975. Allophane. In 'Soil components Vol. II. Inorganic components', edited by J.E. Gieseking. New York. Springer- Verlag.

Forsythe, W.M., S.A. Gavande & M.A. Gonzales. Physical properties of soils derived from volcanic ash with consideration of some soils of Latin America. *Proceedings of the panel on Volcanic Ash Soils in Latin America, Turrialba, Costa Rica, Paper B3*, 6 pp.

Gillman, G.P. 1974. The influence of net charge on water dispersible clay and sorbed sulphate. *Aust. J. Soil Res.*, 12:173-176.

- Gradwell, M.W. & K.S. Birrel, 1954. Physical properties of certain volcanic clays. N.Z.J.Sci. Tech., B36:108-22.
- Greenland, D.J. 1971. Interactions between humine and fulvic acids and clays. Soil Sci., 111:34-41.
- Harward, M.E. & C.T. Youngberg. 1969. Soils from Marama ash in Oregon: Identification, distribution and properties. Pedology and Quaternary Research Symposium, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada, May 13-14. Edited by S. Paluk, University of Alberta, Edmonton, Alberta.
- Hemni, T., and K. Wada. 1976. Morphology and composition of allophane. American mineralogists 61: 379-390.
- Hemni, T., and K. Wada. 1974. Surface acidity of imogolite and allophane. Clay minerals 10: 231-245.
- Hsu, P.H. 1977. Aluminium hydroxides and oxy hydroxides. In: J.B. Dixon & S.B. Weed (Editors), Minerals in Soil Environments. Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wis. pp. 99-143.
- Inoue, T. & K. Wada, 1968. Adsorption of humified clover extracts by various clays. Transactions of the 9th International Congress of Soil Science (Adelaide, Australia) III:289-298.
- IUPAC, 1972. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. Appendix II. In: P.H. Everett (Editor), Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I. Pure Appl. Chem., 31:579-638.
- Jadeson, M.L., T.W.M. Levelt, J.K. Syers, R.W. Rex, R.N. Clayton, G.D. Sherman & G. Uehara. 1971. Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in soils of the Hawaiian Islands. Soil Sci.Soc. of Am. Proc., 35:515-525.
- Jenne, A.E. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soil and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. Advances in Chemistry Series. Washington, D.C., Am. Ch. Soc., 73:337-387.
- Jones, R.C. & G. Uehara, 1973. Amorphous coatings on mineral surfaces. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 38:792-8.
- Kato, Y. 1970. Changes in phosphorous absorptive coefficient of "Kuroboku" soils through successive H₂ O₂ - defarration - Tamm's treatments. I. Sci. Soil Manare, Japan, 41:218-24.
- Uehara, G. & J.C.W. Keng, 1975. Management implications of soil mineralogy in Latin America. In: E. Bornemis & A. Alvarado (Editors), Soil Management in Tropical America. N. Carolina State University, Raleigh, N.C. pp. 351-62.
- Keng, J.C.W. & G. Uehara, 1974. Chemistry, mineralogy and tasconomy of Oxisols and Ultisols. Soil Crop Sci., Soc., Florida, Proc., 33:119-26.

Kitagawa, Y., 1971. The "unit particle" of allophane. *Am. Miner.*, 56:465-75.

Kitagawa, Y., 1976. Specific gravity of allophane and volcanic ash soil determined with a pycnometer. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 22:199-202.

Kobayashi, Y. & S. Aomine. 1967. Mechanism of inhibitory effect of allophane and montmorillonite on some enzymes. *Soil Sci. and Plant Nutr. (Tokyo)*, 13:189-194.

Kobo, K. 1964. Amelioration of volcanic ash soils and their potentiality. In: FAO/Unesco. Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash (Tokyo, Japan). *World Soil Resource Report* 14:126-128.

Kobo, K. 1964. Properties of volcanic ash soils. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokyo, Japan. *World Soil Resources Report No. 14*, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 71-73.

Kobo, K. & Y. Oba, 1974. Genesis and characteristics of volcanic ash soils in Japan (part 8). The factors affecting accumulation of humus, and the effect of amount of organic matter on some properties of volcanic ash soils. I. *Sci. Soil Manare, Japan*, 45:293-7.

Kosaka, J.C. Honda & A. Iseki. 1962. Transformation of humus in upland soils, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 8:23-8.

Kubota, T. 1972. Aggregate formation of allophanic soils: Effect of drying on the dispersion of the soils. *Soil Sci. Plant Nutr. (Tokyo)*, 18:79-87.

Kyuma, K. & K. Kawagorchi. 1964. Oxidative changes of polyphenols as influenced by allophane. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 28:371-374.

Leonard, A., S. Suzuki, J.J. Fripiat & C. de Kimpe. 1969. Structure and properties of amorphous silico-aluminium. I. Structure from X-ray fluorescence spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 73:2608-2617.

Lognathan, P. & L.D. Swindale, 1969. the properties and genesis of four middle altitude Dystrandept volcanic ash soils from Mauna, Kea, Hawaii. *Pacific Science* 23:161-171.

Maeda, I., H. Takanak & B.P. Warketin, 1977. Physical Properties of Allophanic Soils. *Adv. Agron.*, 29:229-64.

Martini, J.A. 1969. Geographic distribution and characteristics of volcanic ash soils in Central America. In: Panel on Volcanic Ash Soils in Latin America. A.S. Inter American Inst. Agr. Sci., Turrialbo, Costa Rica.

Martini, J.A. 1967. Principales grandes grupos de suelos de America Central y Mexico. *Fitotecnica Latinoamericana* 4: 57- 79.

- Masui, J., S. Shoji & N. Uchiyama, 1966. Clay mineral properties of volcanic ash soils in the northeastern part of Japan. *Tchaku J. Agr. Res.*, 17:17-36.
- Masui, J. & S. Shoji, 1967. Some problems on clay minerals of volcanic ash soil. *Pedologist* 11(1):33-45.
- Mathson, S., 1931. The laws of soil colloidal behaviour. *Soil Sci.*, 32:343-65.
- Matsuraka, Y. 1977. Major soil groups in Japan. In: Proceeding of the international seminar on soil environment and fertility management in intensive agriculture. Soc.Sci. Soil and Manure, Japan.
- Mizota, C. 1977. Phosphate fission by Ando soils different in their clay mineralogy composition. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24:63-73.
- Mizota, C. & K. Wada, 1980. Implications of clay mineralogy to the weathering and chemistry of Ap horizons of Ando soils. *Geoderma*, 23:49-63.
- Mizota, C & L.P. van Reeuwijk, 1989. Clay mineralogy and chemistry of soils formed in volcanic material in diverse climatic regions. Soil monograph 2, ISRIC, Wageningen
- Mitchell, B.D. 1975. Oxides and hydrous oxides of silicon. In: *Soil Components Vol. II: Inorganic components*, edited by J.E. Gieseling. New York. Springer-Verlag.
- Ohmura, M. 1964. Scope of volcanic ash soils, their extent and their distribution. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokyo, Japan. *World Soil Resources Report No. 14*, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 7- 8.
- Ohmura, M. 1964. Genesis and morphology of volcanic ash soils. In: *FAO/Unesco Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash (Tokyo, Japan)*. *World Soil Resources Report* 14:56-60.
- Otowa, M. 1977. A proposal of a soil classification system for soil survey of Japan. (I) Introduction and structure of the system. *Soil Sci. Soil and Manure (Japan)*, 48:201-206.
- Packard, R.Q. 1957. Some physical properties of Taupo pumice soils of New Zealand. *Soil Science* 83:273-289.
- Parks, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals: isoelectric point and zero point of charge. In: R.F. Gould (Editor), *Equilibrium Concepts of Natural Water Systems*. Advan. Chem. Soc. Washington, D.C., pp. 121-60.
- Perrot, K.W., B.F.L. Smith & B.D. Mitchell, 1976b. Effect of pH on the reaction of sodium fluoride with hydrous oxides of silicon, aluminium and iron, and with poorly-ordered aluminosilicates. *Soil Sci.*, 27:348-56.

- Perrot, K.W., B.F.L. Smith & R.H.E. Inkson, 1976a. The reaction of fluoride with soils and soil minerals. I. Soil Sci., 27:58-67.
- Rajan, S.S.S., 1975. Mechanisms of phosphate adsorption by allophanic clays. N.Z. J. Sci., 18:93-101.
- Saigusa, M., S. Shoji & T. Kato, 1978. Origin and nature of halloysite in Ando soils from Towada tephra, Japan. Geoderma, 20:115-29.
- Sasaki, T., T. Maeda & S. Sasaki, 1969. Studies on physical properties of volcanic soils in Hokkaido, Japan. 1. Pores of pumices. Trans. ISIDRE, 27:57-60.
- Schofield, R.K., 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. I. Soil Sci.: 1:1-8.
- Sherman, G.D., Y. Matsuzaka, H. Ikawa & G. Uehara. 1964. The role of the amorphous fraction in the properties of tropical soils. Agrochimica 8:146-163.
- Shoji, S. & M. Saigusa, 1977. Amorphous clay materials of Towada Ando Soils. Soil Sci. Plant Nutr., 24:437-55.
- Shoji, S. & J. Masui. 1972. Amorphous clay mineral of recent volcanic ash soils (part 3). Mineral composition of fine clay fractions. J. Sci. Soil Manure, Japan, 43:187-193.
- Shoji, S. & J. Masui, 1971. Opaline silica of recent volcanic ash soils in Japan. J. Soil Sci., 22:101-8.
- Shoji, S. & T. Ono, 1978. Physical and chemical properties and clay mineralogy of Andosols from Kitakami, Japan. Soil Sci., 126:297-312.
- Simonson, R.W., 1979. Origin of the name "Ando Soils". Geoderma, 2:333-5.
- Soil Survey Staff, 1975. Soil taxonomy. A basic system for making and interpreting soil surveys. Dept. Agr., Handbook No. 436.
- Summer, M.E. 1963. Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays of soils. Clay Min. Bull., 5:218-26.
- Swindale, L.D. 1964. The properties of soils derived from volcanic ash. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokyo, Japan. World Soil Resources Report No. 14, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 82-86.
- Swindale, L.D. & G.D. Sherman, 1965. Hawaiian Soils from volcanic ash. In: World Soil Resources, Report 14, FAO/Unesco, pp. 36-49.
- Syers, J.K., D.L. Mokma, M.L. Jackson, D.L. Dolocater & R.W. Rex. 1971. Mineralogical composition and cesium -137 retention properties of continental aerosolic dusts. Soil Sci., 113:116-123.

- Syers, J.K., T.D. Evans, J.D.H. Williams & J.T. Murdock, 1971. Phosphate sorption parameters of representative soils from Rio Grande do Sul, Brazil. *Soil Sci.*, 112:267-75.
- Tan, K.H. 1964. The Andosols in Indonesia. In: FAO/Unesco, Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash (Tokyo, Japan). *World SoilResource Report* 14:101-110.
- Tan, K.H. 1964. The andosols in Indonesia. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokio, Japan. *World Soil Resources Report No. 14*, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 30- 35.
- Taylor, N. 1964. The classification of ash derived soils in New Zealand. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokio, Japan. *World Soil Resources Report No. 14*, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 101- 110.
- Tokashiki Y. & K. Wada, 1975. Weathering implications of the mineralogy of clay fractions of two Ando soils, Kyushu. *Geoderma*, 14:47-62.
- Wada, K. & S. Aomine, 1973. Soil development on volcanic materials during the Quaternary. *Soil Sci.*, 116:170-7.
- Wada, K. & S. Aomine. 1966. Occurrence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuroishibar, Kumamoto. *Soil Sci. and Plant Nutr.* (Tokyo), 12(4):151-157.
- Wada, K., N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe & S. Aida, 1970. High resolution micrographs of Imogolite. *Clay Min.*, 8:487-9.
- Wada, K. & M.E. Harward, 1974. Amorphous clay constituents of soils. *Adv. Agron.*, 26:211-60.
- Wada, K. 1967. A structural scheme of soil allophane. *American Mineralogist.*, 52:690-708.
- Wada, K., 1978. Allophane and Imogolite. In: T. Sudo and S. Shimoda (Editors), *Clays and Clay Minerals of Japan*. Elsevier, Amsterdam, pp. 147-87.
- Wada, K. & D.J. Greenland, 1970. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. *Clay Min.*, 8:241-54.
- Wada, K., 1979. Structural formulas of allophanes. In: M.M. Mortland and V.C. Farmer (Editors), *International Clay Conference 1978*. Elsevier, Amsterdam, pp. 537-45.
- Wada, S.-I. & K. Wada, 1977. Density and structure of allophane. *Clay Min.*, 12:289-98.
- Wada, K. & T. Inoue. 1967. Retention of humine substances derived from rotted clover leaves on soils containing montmorillonite and allophane. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 13:9-16.

- Wada, K., 1959. Reaction of phosphate with allophane and halloysite. *Soil Sci.*, 87\;325-30.
- Wada, K. & N. Yoshinaga, 1969. The structure of imogolite. *Am. Miner.*, 54:50-71.
- Wada, K en I. Higashi. 1976. The catagories of aluminium- and iron- humus complexes in andosols determined by selective dissolution. *Journal of Soil Science* 27: 357- 368.
- Wada, K. & S. Aomine, 1973. Soil development on volcanic materials during the Quaternary. *Soil Sci.*, 116:170-7.
- Wada, K. en M. E. Harward. 1974. Amorphous clay constituent of soils. *Advances in Agronomy* 26: 211- 260.
- Wada, K., N. Yoshinaga, H. Yotsumoto, K. Ibe & S. Aida, 1970. High resolution micrographs of Imogolite. *Clay Min.*, 8:487-9.
- Wada, K. & M.E. Harward, 1974. Amorphous day constituents of soils. *Adv. Agron.*, 26:211-60.
- Wada, K., 1978. Allophane and Imogolite. In: T. Sudo and S. Shimoda (Editors), *Clays and Clay Minerals of Japan*. Elsevier, Amsterdam, pp. 147-87.
- Wada, K. & D.J. Greenland, 1970. Selective dissolution and differential infrared spectroscopy for characterization of "amorphous" constituents in soil clays. *Clay Min.*, 8:241-54.
- Wada, K., 1979. Structural formulas of allophanes. In: M.M. Mortland and V.C. Farmer (Editors), *International Clay Conference 1978*. Elsevier, Amsterdam, pp. 537-45.
- Wada, K. & N. Ganjigake, 1979. Active Aluminiums and Iron and Phosphate adsorption in Ando soils. *Soil Sci.*, 128:331-6.
- Wada, K and N. Yoshinaga. 1969. The stucture of imogolite. *American mineralogist* 54: 50- 71.
- Wada, K. & N. Ganjigake, 1979. Active Aluminiums and Iron and Phosphate adsorption in Ando soils. *Soil Sci.*, 128:331-6.
- Wada, K. en S. Aomine. 1966. Occurence of gibbsite in weathering of volcanic materials at Kuroishibaru, Kumamoto. *Soil Sci. and plant nutricion*, Tokyo 12 (4): 151- 157.
- World Soil Resources Report 121, 1965. Meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokyo, Japan 1964. FAO/Unesco, 169 pp.
- Wright, A.C.S. 1964. The andosols or humic allophane soils of South America. Report on the meeting on the classification and correlation of soils from volcanic ash, Tokio, Japan. *Worl Soil Recources Report* No. 14, FAO, Rome, Italy. 1965. pp. 9- 22.
- Yoshinaga, N. & S. Aomine, 1962. Imogolite in some Ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 8:22-9.

Youngberg, C.T. & C.T. Dyrness. 1964. Some physical and chemical properties of pumice soils in Oregon. Soil Science 97:391-399.